



Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Química  
Área de Concentração: Engenharia de Processos

# **Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel**

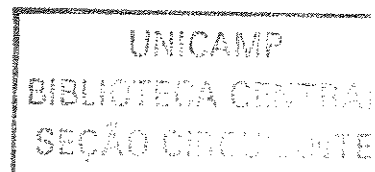
**Tatiana Caetano**

Engenheira Química

**Orientação: Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed**

Dissertação apresentada à  
Faculdade de Engenharia  
Química da Universidade  
Estadual de Campinas para a  
obtenção de título de Mestre em  
Engenharia Química.

Campinas - 2003



000.199.963.0

|            |                                     |
|------------|-------------------------------------|
| UNIDADE    | PL                                  |
| Nº CHAMADA | T/Unicamp                           |
|            | C116e                               |
| V          | EX                                  |
| TOMBO BC   | 58777                               |
| PROC.      | 16.127-04                           |
| C          | <input type="checkbox"/>            |
| D          | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO      | 22.000                              |
| DATA       | 01.7.04                             |
| Nº CPD     |                                     |

CM00198306-5

Bibid: 317475

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C116e Caetano, Tatiana  
Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel / Tatiana Caetano. --Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Rahoma Sadeg Mohamed.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

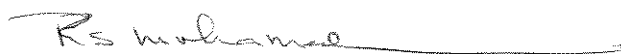
1. Combustíveis diesel. 2. Alcool. 3. Equilíbrio líquido-líquido. 4. Hidrocarbonetos. I. Mohamed, Rahoma Sadeg. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química “Estudo da miscibilidade de etanol com componentes do diesel e biodiesel”.

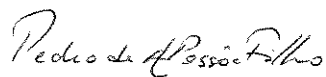
A handwritten signature in black ink, appearing to read "R. S. Mohamed", is positioned above a horizontal line.

Orientador – Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

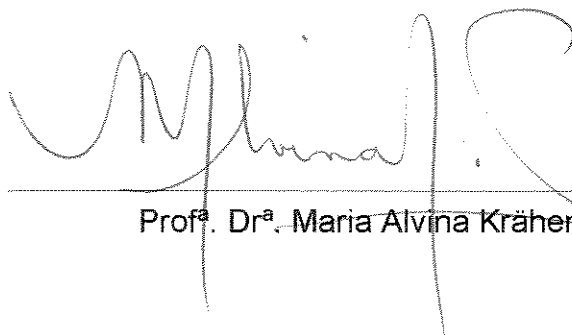
Dissertação de Mestrado defendida por Tatiana Caetano e aprovada em  
16 de Dezembro de 2003 pela banca examinadora constituída pelos  
doutores:



Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed - Orientador



Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho



Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl

Dedico este trabalho aos  
meus pais Marcos e Cleusa,  
que me motivam a perseguir  
meus sonhos.

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed pelos seus ensinamentos, críticas e sugestões que foram fundamentais para a realização desta dissertação.

Ao Prof. Dr. Watson Loh pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho pelos seus ensinamentos e discussões que foram imprescindíveis para a qualidade deste trabalho.

A Capes pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos que viabilizou este trabalho de pesquisa.

Aos amigos que fiz durante o mestrado, que me apoiaram e ajudaram: Luci, Uiram, Ronaldo, Evandro, Álvaro, Érica Z., Francisleo, Lecsi, Rosalinda, Lillian, Érica, entre outros, meu muito obrigada.

Aos meus pais, Marcos e Cleusa, pelo apoio, aos meus irmãos, Fabiana, Mariana, Luciana e Marcos, e a minha sobrinha Luana pelo carinho e ao meu namorado João Henrique pelo incentivo e afeto.

A Deus que me deu forças para conseguir realizar mais este sonho.

“A riqueza do conhecimento não pode ser  
usurpada por ladrões  
confiscada por reis ou dividida entre irmãos.  
Quanto mais se gasta mais ela cresce.”

Do prefácio do livro Common Problems in Pediatric Pathology. Ed, Joshi, VV.  
Editora Igaku-Shoin, New York & Tokyo, 1994.

## Resumo

A emissão de poluentes através de veículos automotores é um dos grandes problemas ambientais enfrentados atualmente. Os motores a diesel possuem uma maior eficiência em relação aos motores de gasolina, porém liberam uma quantidade maior de poluentes na atmosfera. A modificação na composição do combustível e a melhoria na tecnologia da fabricação do motor são as propostas apresentadas para combater este efeito poluente. A mudança na composição do combustível é provavelmente o caminho de impacto mais efetivo pois é imediato. A adição de compostos oxigenados ao diesel, como os álcoois, atuará na melhoria da combustão, reduzindo o material particulado emitido do motor diesel. O etanol geralmente é o mais escolhido entre os álcoois pela sua facilidade de produção em grande escala e pela relativa não toxicidade quando comparado ao metanol, por exemplo. Porém, o etanol apresenta solubilidade limitada no diesel e causa reduções indesejáveis no número de cetano e na viscosidade do combustível. Aditivos como ésteres produzidos com a transesterificação de óleos vegetais podem melhorar a solubilidade de etanol no diesel e aumentar o número de cetano. O presente trabalho objetiva realizar estudos de sistemas modelo visando apresentar subsídios que permitem a melhor compreensão do comportamento de miscibilidade de etanol em diesel. Os sistemas estudados são formados de etanol e componentes normalmente encontrados no diesel (hidrocarbonetos) e alguns componentes encontrados no biodiesel (ésteres). O trabalho procura o levantamento sistemático de curvas de equilíbrio líquido-líquido ocorrendo na adição do etanol aos componentes escolhidos. O método utilizado consiste na verificação da separação de fases da mistura através da identificação do ponto de turvação e observação de uma separação de fases ao manter o sistema na temperatura de turvação. Os resultados obtidos indicam a existência de uma temperatura superior de solução (UCST) que variou de  $-9,8^{\circ}\text{C}$  a  $69,2^{\circ}\text{C}$  para sistemas compostos de etanol e hidrocarbonetos



paraafínicos, de 13,7°C a 51,7°C para sistemas compostos de etanol e hidrocarbonetos oleofínicos, de -30,1°C a 11,2°C para sistemas compostos de etanol e hidrocarbonetos aromáticos, de -9,1°C a -2,2°C para sistemas compostos de etanol e ésteres. Para um sistema composto de etanol e um hidrocarboneto naftênico a UCST foi de 4,3°C. O comportamento da mistura etanol / tetradecano foi o mais semelhante ao comportamento da mistura etanol / diesel, sendo este hidrocarboneto o escolhido como padrão de comparação para os estudos. Foi verificado que com as misturas de etanol com hidrocarbonetos paraafínicos e oleofínicos, a temperatura superior da solução diminui gradualmente ao aumento da massa molecular de hidrocarboneto. Estudos de miscibilidade de hidrocarbonetos paraafínicos com diferentes álcoois indicam que quanto menor o tamanho da cadeia do álcool, maior será a temperatura crítica da solução, no entanto foi verificado que isômeros do álcool não interferem nas temperaturas de transição de fases. O efeito de diferentes ésteres normalmente encontrados no biodiesel como o oleato de metila e o oleato de isobutila, assim como também outras substâncias como o ácido caprílico, o ácido oléico, o ácido esteárico e a dodecilamina adicionados às misturas de etanol e hidrocarbonetos paraafínicos na proporção de 2% p/p como aditivos foi avaliado e os resultados indicaram que o melhor aditivo para aumentar a miscibilidade das misturas etanol e hidrocarbonetos é a dodecilamina.

**Palavras Chaves:** óleo diesel, etanol, biodiesel, equilíbrio líquido-líquido, hidrocarbonetos, miscibilidade.

## **Abstract**

The emission of pollutant through vehicles is one of the great environmental problems faced now. The diesel engines possess a larger efficiency in relation to the motors of gasoline, however they liberate a larger amount of pollutant in the atmosphere. The modification in the composition of the fuel and the improvement in the technology of the production of the motor are the proposals presented to combat this pollutant effect. The change in the composition of the fuel is probably the more effective impact because it is immediate. The addition of oxygenated compositions to the diesel, as alcohols, will act in the improvement of the combustion, reducing the particulate material emitted of the diesel engine. The ethanol is usually the most chosen among the alcohols for its easy production in great scale and for not being poisonous as the methanol, for example. However, the ethanol presents limited solubility in the diesel and cause undesirable reductions in the cetane number and in the viscosity of the fuel. Additive as esters produced with the transesterification of vegetable oils can improve the ethanol solubility in the diesel and increase the cetane number. The present work aims at to accomplish studies of systems model seeking to present subsidies that allow the best understanding of the behavior of ethanol miscibility in diesel. The studied systems are formed of ethanol and components found usually in the diesel (hydrocarbons) and some components found in the biodiesel (esters). The work searches to demonstrate the curves of liquid-liquid equilibrium of ethanol with the chosen components. The used method consists of the verification of the separation of phases of the mixture through the identification of the turbidity point and observation of a separation of phases when maintaining the system in the turbidity temperature. The obtained results indicate the existence of a upper critical solution temperature (UCST) that varied from  $-9,8^{\circ}\text{C}$  to  $69,2^{\circ}\text{C}$  to systems composed of ethanol and paraffinic hydrocarbons, from  $13,7^{\circ}\text{C}$  to  $51,7^{\circ}\text{C}$  for systems composed of ethanol and oleophenic hydrocarbons, from

-30,1<sup>0</sup>C to 11,2<sup>0</sup>C for systems composed of ethanol and aromatic hydrocarbons, from -9,1<sup>0</sup>C to -2,2<sup>0</sup>C for systems composed of ethanol and esters. For a system composed of ethanol and a naphthenic hydrocarbon the UCST was of 4,3<sup>0</sup>C. The behavior of the mixture ethanol / tetradecane was the more similar of the behavior of the mixture ethanol / diesel, being this hydrocarbon the chosen as comparison pattern for the studies. It was verified that with the mixtures of ethanol with paraffinic and olefinic hydrocarbons, the upper critical solution temperature decreases gradually with the increase of the molecular mass of hydrocarbon. Studies of the miscibility of paraffinic hydrocarbons with different alcohols indicate that as smaller the size of the chain of the alcohol, lower will be the critical temperature of the solution, however it was verified that the isomers of the alcohol do not interfere in the temperatures of transition of phases. The effect of different esters usually found in the biodiesel as the methyl oleate and the isobutyl oleate, as well as also other substances as the octanoic acid, the oleic acid, the stearic acid and the dodecylamine added to the mixtures of ethanol and paraffinic hydrocarbons in the proportion of 2% p/p as additive was evaluated and the results indicated that the best additive to increase the miscibility of the mixtures ethanol and hydrocarbons is the dodecylamine.

**Key words:** diesel oil, ethanol, biodiesel, liquid-liquid equilibrium, hydrocarbons, miscibility.

# Sumário

|   |     |
|---|-----|
| <b>Lista de Figuras</b> .....   | iii |
| <b>Lista de Tabelas</b> .....   | v   |
| <b>Capítulo 01 – Introdução</b> .....                                     | 01  |
| <b>Capítulo 02 – Revisão Bibliográfica</b> .....                          | 09  |
| <b>2.1 – Equilíbrio Líquido-Líquido (LLE)</b> .....                       | 09  |
| <b>2.1.1 – Miscibilidade dos líquidos</b> .....                           | 09  |
| <b>2.1.2 – Diagramas de Fases</b> .....                                   | 11  |
| <b>2.2 – Óleo Diesel</b> .....  | 14  |
| <b>2.2.1 – Uso de aditivos no diesel</b> .....                            | 20  |
| <b>2.2.2 – Motor diesel</b> .....   | 23  |
| <b>2.3 – Etanol</b> .....   | 24  |
| <b>2.3.1 – Misturas etanol / diesel</b> .....                             | 25  |
| <b>2.3.2 – Uso de aditivos em misturas de etanol / diesel</b> .....       | 26  |
| <b>2.4 – Misturas Álcool / Hidrocarbonetos</b> .....                      | 28  |
| <b>2.4.1 – Aparelhos utilizados para obtenção de dados de LLE</b> .....   | 33  |
| <b>2.4.2 – Correlação dos dados</b> .....                                 | 35  |
| <b>2.5 – Combustíveis alternativos</b> .....                              | 36  |
| <b>2.6 – Óleos vegetais</b> .....   | 38  |
| <b>2.6.1 – Uso de aditivos nas misturas etanol / óleos vegetais</b> ..... | 38  |
| <b>2.6.2 – Métodos para redução da viscosidade</b> .....                  | 39  |
| <b>2.7 – Biodiesel</b> .....  | 42  |
| <b>Capítulo 03 – Materiais e Métodos</b> .....                            | 49  |
| <b>3.1 – Materiais</b> .....  | 49  |
| <b>3.2 – Método</b> .....   | 50  |
| <b>Capítulo 04 – Resultados e Discussões</b> .....                        | 53  |

|   |            |
|---|------------|
| 4.1 – Verificação da Metodologia.....   | 53         |
| 4.2 – Misturas de etanol / hidrocarbonetos parafínicos.....                                   | 54         |
| 4.2.1 – Misturas dos hidrocarbonetos parafínicos com diferentes álcoois.....                  | 58         |
| 4.2.2 – Adição de aditivos nas misturas etanol / hidrocarbonetos parafínicos.....             | 63         |
| 4.2.2.1 – Efeito da quantidade de aditivo.....  | 63         |
| 4.2.2.2 – Efeito dos aditivos nas misturas etanol / hidrocarbonetos parafínicos.....          | 65         |
| 4.3 – Misturas de etanol / hidrocarbonetos oleofínicos.....                                   | 68         |
| 4.4 – Misturas de etanol com hidrocarbonetos naftênicos e com hidrocarbonetos aromáticos..... | 72         |
| 4.5 – Diesel Artificial.....  | 75         |
| 4.5.1 – Misturas de diesel sintético com etanol.....  | 75         |
| 4.5.2 – Misturas de diesel sintético com etanol e aditivos.....                               | 78         |
| 4.6 – Misturas de etanol / ésteres.....   | 79         |
| <b>Capítulo 05 – Conclusões e Recomendações.....</b>  | <b>81</b>  |
| 5.1 – Conclusões.....   | 81         |
| 5.2 – Recomendações para trabalhos futuros.....   | 82         |
| <b>Referências Bibliográficas.....</b>  | <b>83</b>  |
| <b>Lista de Sites.....</b>  | <b>92</b>  |
| <b>Anexos.....</b>  | <b>93</b>  |
| <b>Apêndice.....</b>  | <b>109</b> |

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 01</b> – Diagrama de uma UCST.....   | 12 |
| <b>Figura 02</b> – Diagrama de uma LCST.....   | 13 |
| <b>Figura 03</b> – Diagrama de uma zona de separação fechada.....  | 13 |
| <b>Figura 04</b> – Diagrama de um sistema com $UCST < LCST$ .....  | 14 |
| <b>Figura 05</b> – Comparação entre EHN e TEGDN no combustível diesel.....   | 21 |
| <b>Figura 06</b> – Variações dos pontos de congelamento com taxas de dosagem.....  | 23 |
| <b>Figura 07</b> – Curvas experimentais de solubilidade para misturas de diesel, etanol e diferentes éteres.....   | 27 |
| <b>Figura 08</b> – Diagrama de equilíbrio de fase líquido-líquido para $(1-x)C_2H_5OH + xC_{16}H_{34}$ .....   | 29 |
| <b>Figura 09</b> – Seções isobáricas de $T(x)$ para $\{x CH_3OH + (1-x) C_{10}H_{22}\}$ em diferentes pressões.....  | 30 |
| <b>Figura 10</b> – Temperaturas experimentais de equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido versus fração molar de 2-etoxietanol contido em mistura com diferentes n-alcanos..... | 33 |
| <b>Figura 11</b> – Célula óptica de alta pressão.....  | 34 |
| <b>Figura 12</b> – Célula de vidro termostatzada.....  | 35 |
| <b>Figura 13</b> – Reação de transesterificação simplificada para obtenção do biodiesel.....   | 41 |
| <b>Figura 14</b> – Comparação entre a curva de destilação do diesel e a curva de destilação média dos metil ésteres dos óleos vegetais.....  | 44 |
| <b>Figura 15</b> – Sistema projetado para medir temperaturas de transição de fase.....   | 50 |
| <b>Figura 16</b> – Foto do sistema projetado.....  | 52 |
| <b>Figura 17</b> – Foto do tubo de ensaio contido no banho água / gelo.....  | 52 |
| <b>Figura 18</b> – Verificação da metodologia.....   | 53 |
| <b>Figura 19</b> – Comparação de misturas de hidrocarbonetos parafínicos e diesel com etanol.....  | 55 |
| <b>Figura 20</b> – Curva de energia de Gibbs da mistura benzeno/etanol a diferentes temperaturas.....  | 56 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 21</b> – UCST das misturas de etanol / hidrocarbonetos parafínicos em função do número de átomos de carbono e o ajuste polinomial..... | 58 |
| <b>Figura 22</b> – Mistura de álcoois com decano.....  | 59 |
| <b>Figura 23</b> – Mistura de álcoois com dodecano.....  | 59 |
| <b>Figura 24</b> – Mistura de álcoois com tetradecano.....   | 60 |
| <b>Figura 25</b> – Mistura de álcoois com hexadecano.....  | 60 |
| <b>Figura 26</b> – Mistura de álcoois com octadecano.....  | 61 |
| <b>Figura 27</b> – Mistura de álcoois com diesel.....  | 62 |
| <b>Figura 28</b> – Comportamento dos aditivos em diferentes proporções em mistura de tetradecano e etanol.....                                   | 64 |
| <b>Figura 29</b> – Comportamento dos aditivos em diferentes proporções em mistura de óleo diesel e etanol.....                                   | 64 |
| <b>Figura 30</b> – Dodecano com Etanol + 2% de aditivos.....   | 65 |
| <b>Figura 31</b> – Tetradecano com Etanol + 2% de aditivos.....  | 66 |
| <b>Figura 32</b> – Hexadecano com Etanol + 2% de aditivos.....   | 66 |
| <b>Figura 33</b> – Octadecano com Etanol + 2% de aditivos.....   | 67 |
| <b>Figura 34</b> – Diesel com Etanol + 2% de aditivos.....   | 68 |
| <b>Figura 35</b> – Misturas de hidrocarbonetos oleofínicos com etanol.....   | 69 |
| <b>Figura 36</b> – Comparação de misturas de hidrocarbonetos parafínicos e oleofínicos com etanol.....   | 70 |
| <b>Figura 37</b> – Comparação de misturas de hidrocarbonetos oleofínicos e diesel com etanol.....  | 71 |
| <b>Figura 38</b> – Comparação de misturas de hidrocarbonetos parafínicos e oleofínicos com etanol.....   | 72 |
| <b>Figura 39</b> – Comparação de misturas de hidrocarbonetos aromáticos, naftênicos e diesel com etanol.....                                     | 74 |
| <b>Figura 40</b> – Misturas de etanol e combustíveis.....  | 76 |
| <b>Figura 41</b> – Comportamento dos diferentes combustíveis misturados com etanol em comparação com a mistura diesel/etanol.....                | 78 |
| <b>Figura 42</b> – Misturas de ésteres com etanol.....   | 80 |

## Lista de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 01</b> – Índices de Emissão para a Frota em g / litro de combustível.....  | 15 |
| <b>Tabela 02</b> – Propriedades dos hidrocarbonetos contidos no diesel.....  | 17 |
| <b>Tabela 03</b> – Resultados da simulação realizada por redes neurais em 3 combustíveis base.....                           | 19 |
| <b>Tabela 04</b> – Comparação do número de cetano do diesel com diferentes aditivos.....                                     | 22 |
| <b>Tabela 05</b> – Mistura utilizada nos ônibus urbanos de Curitiba.....   | 28 |
| <b>Tabela 06</b> – Composições críticas da mistura metanol / heptano para diferentes pressões.....                           | 30 |
| <b>Tabela 07</b> – Composição de combustíveis sintéticos.....  | 75 |
| <b>Tabela 08</b> – Composição de novos combustíveis sintéticos.....  | 77 |
| <b>Tabela 09</b> – Planejamento fatorial $2^3$ .....   | 77 |
| <b>Tabela 10</b> – Comparação das temperaturas de transição de misturas diesel e diesel sintético com etanol e aditivos..... | 79 |



## Capítulo 01- Introdução

A preocupação com a proteção e preservação do meio ambiente é um fator de grande importância para as sociedades mundiais, sendo que a emissão de poluentes, na atmosfera, provenientes de veículos utilizados principalmente nas áreas urbanas é um dos pontos mais críticos. O controle das emissões veiculares no Brasil é regulamentado pela lei nº 8.723, de 28 de outubro de 1993 e exercido através do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE - instituído pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA - em Portaria Nº 18 /1985 (Economy & Energy, 2001 – <http://www.ecen.com>).

Os motores a diesel têm uma eficiência maior que os motores à gasolina, pois asseguram rendimento térmico superior, porém são mais poluentes pela excessiva produção de fuligem, partículas e óxidos nitrosos. Entre as alterações propostas para a redução deste efeito poluente nos motores diesel, incluem-se a modificação da composição do combustível e melhoria na tecnologia da fabricação do motor (Gerdes e Suppes, 2001).

A incorporação de compostos oxigenados tais como álcool no combustível diesel (De Caro *et al.*, 2001) é considerado o caminho de impacto mais imediato. Entre os álcoois, o etanol geralmente é o escolhido por ter particularmente uma boa combinação de alto conteúdo de oxigênio, baixo preço (para um oxigenado) e alta capacidade de produção.

Estudos com etanol em motores a diesel iniciaram-se na África do Sul nos anos de 1970 e continuaram na Alemanha e EUA durante os anos de 1980 mostrando uma redução significativa da fumaça e dos níveis de partículas emitidas (De Caro *et al.*, 2001). No Brasil, estudos com a mistura álcool / diesel vem sendo realizados desde 1984, quando foi verificado que misturas de óleo diesel com álcool anidro eram viáveis pois não causavam perda de eficiência do motor ou aumento do consumo de combustível com uma redução da emissão de particulados, desta maneira,

trabalhos de pesquisa e testes de campo têm sido realizados para implantação de um programa de adição de etanol à matriz energética do diesel (Economy & Energy, 2000 – <http://www.ecen.com>).

Duas propriedades fundamentais do etanol fazem com que ele contribua para a redução de emissões de partículas dos motores a diesel (Gerdes e Suppes, 2001):

1. Alto conteúdo de oxigênio, que levará a formação de espécies gasosas como alternativa ao material particulado rico em carbono normalmente emitido do motor diesel;
2. Volatilidade mais alta que o diesel, que torna mais fácil a mistura do combustível com o ar a temperaturas mais baixas que as normalmente encontradas para esta combustão.

Porém, a adição do etanol ao diesel tem também suas limitações. A solubilidade do etanol absoluto no diesel não ocorre em todas as proporções e se limita à faixa de 0-30% e 70-100% em etanol (De Caro *et al.*, 2001), sendo que fora destes intervalos observa-se nebulosidade seguida por uma separação de fases na mistura. Outros parâmetros importantes que também são afetados pela presença de etanol no diesel são:

- A viscosidade, que garante adequada lubrificação às bombas injetoras do combustível no motor, e que diminui à medida que se aumenta a concentração de etanol;
- O número de cetano, que assegura o bom desempenho do motor porque descreve a qualidade de ignição, e que também decresce com o aumento da concentração de etanol, porque esta é uma molécula de cadeia curta mais resistente à secessão em radicais livres do que as moléculas longas de hidrocarbonetos.

O estudo da miscibilidade de etanol com alguns combustíveis, incluindo dieseis de diferentes composições, pode ser obtido através da determinação do comportamento de fase líquido-líquido apresentado na forma de curvas de temperatura em função da composição do etanol, das

quais estabelecem-se as temperaturas críticas da solução (no caso é uma temperatura superior “upper critical solution temperature – UCST”), e abaixo das quais verifica-se um comportamento de imiscibilidade dependendo da quantidade de etanol no formulado combustível.

Sabe-se que o diesel é uma mistura de vários hidrocarbonetos na faixa de C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub> e entre eles citam-se os parafínicos, os naftênicos e os aromáticos, há também enxofre, compostos nitrogenados e oxigenados como impurezas e aditivos opcionais (Elvers *et al.*, 1990). O diesel é um óleo límpido de cor âmbar, cuja densidade está em torno de 7,66 a 7,71 lbs/gal a 25<sup>o</sup>C (0,918 – 0,924 g/cm<sup>3</sup>) e viscosidade em torno de 793 a 866 cSt a 40<sup>o</sup>C, medida pelo método ASTM D445 (site: J.B.Chemical - <http://www.jbchemical.com/tp/se0/925.html>).

A composição do diesel pode ser estimada através de métodos de análise instrumental como a espectroscopia H NMR (Bansal *et al.*, 1998) e cromatografia gasosa GC-FIMS (gás chromatography-field ionization mass spectrometry) (Briker *et al.*, 2001 a , 2001 b). O óleo diesel pode ser ainda caracterizado por uma curva de destilação que descreve as frações em função de uma temperatura média de ebulição. Cada fração pode ser ainda caracterizada em função de outras propriedades mensuráveis como densidade, índice de refração, etc. A determinação da composição é importante, pois os constituintes e suas quantidades relativas influenciam na qualidade de ignição (o número de cetano), no comportamento da combustão e nas emissões, principalmente a quantidade de poliaromáticos que são considerados tóxicos e cancerígenos.

Em geral, estudos de equilíbrio líquido-líquido de sistemas formados de álcoois e hidrocarbonetos têm recebido atenção tanto por interesses científicos, pois são sistemas modelos contendo uma ligação de hidrogênio polar e um componente apolar, quanto para aplicações tecnológicas, já que são muito utilizados nas indústrias de combustíveis alternativos. O estudo de misturas modelo sendo binárias ou ternárias é um caminho bastante conhecido na termodinâmica pela facilidade que fornece em desvendar interações entre componentes na mistura e a

enorme contribuição na predição, pelo menos qualitativa, do comportamento de misturas multicomponentes que podem contribuir para entender os comportamentos em sistemas de ocorrência natural. Existem vários estudos envolvendo sistemas binários (Kiser *et al.*, 1961 ; Hölscher *et al.*, 1986 ; Ott *et al.*, 1986 ; Higashiuchi *et al.*, 1987 ; Skrzecz, 1991) e ternários usando metanol e hidrocarbonetos (Higashiuchi *et al.*, 1987 e 1990 ; Letcher e Siswana, 1992 ; Letcher e Naicker, 2001) e alguns sistemas binários (French *et al.*, 1979 ; Dahlmann e Schneider, 1989) e ternários usando etanol e hidrocarbonetos (Wagner e Sandler, 1995 ; Letcher e Siswana, 1992; Letcher e Naicker, 2001). Alguns estudos estabeleceram correlações para as curvas de temperatura crítica da solução (UCST) em misturas de álcool e hidrocarbonetos, sendo que as mais utilizadas foram a equação modificada de Wilson (Higashiuchi *et al.*, 1987 e 1990 ; Arai *et al.*, 1993) ou a equação de estado CPA (Voutsas *et al.*, 1997 e 1999).

Verifica-se, porém, que os dados disponíveis particularmente para os sistemas etanol-hidrocarbonetos são bastante limitados para permitir uma compreensão adequada e estabelecimento de métodos correlativos e preditivos para a miscibilidade de misturas de etanol e óleo diesel.

Com respeito a ignição e desempenho do motor diesel, sabe-se que o número de cetano deve manter-se entre 40 e 60, no Brasil os combustíveis diesel estão na faixa de 40 a 45 (Economy & Energy, 2001 – <http://www.ecen.com>).

Convencionalmente, o número de cetano (NC) é considerado 100 para hexadecano ( $C_{16}H_{34}$  - alta qualidade de ignição) e zero para alfa-metil-naftaleno ( $C_{11}H_{10}$  - baixa qualidade de ignição). Preparando misturas destes hidrocarbonetos com diversos teores, faz-se a comparação do óleo em teste com estas misturas em motor de razão de compressão variável. O número de cetano é indicado pelo teor de hexadecano da mistura que se inflama nas mesmas condições de compressão que o óleo em teste.

Além do número de cetano, pode-se definir a qualidade de ignição do motor através do índice de cetano, que fornece valores muito semelhantes ao número de cetano e muitas vezes é calculado por ser mais prático, pois é estimado de acordo com uma fórmula empírica que considera a densidade e a taxa de destilação do combustível ao invés da inflamabilidade. A fórmula é dada pela norma ASTM D976 (Annual Book of ASTM Standards, 1983):

$$CI_{976} = 454,74 - 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2$$

onde:

$CI_{976}$  = índice de cetano que se deseja determinar;

D = densidade a 15 °C [g/mL] determinada pelo Método Teste ASTM D1298;

B = temperatura média de ebulição [°C] determinada pelo Método Teste ASTM D86 e corrigida para pressão barométrica padrão.

Com a adição de álcool ao diesel, há uma redução no número ou índice de cetano e para corrigi-lo, a utilização de óleo diesel com alto número de cetano ou a adição de um aditivo compatível seria imprescindível. Um estudo para determinar o desempenho de misturas de etanol e aditivos com diesel foi realizado por De Caro *et al.* (2001) em motores de injeção direta (DI) e motores de injeção indireta (IDI), mostrando que o uso de aditivos em ambos os tipos de motores gera inúmeros ganhos como redução das emissões poluentes, melhora na injeção, ignição e combustão do combustível, funcionando além de tudo como lubrificante do motor. Alguns óleos vegetais e derivados (ésteres) possuem altos números de cetano. Vários estudos usando substâncias que possam elevar este valor na mistura têm sido sugeridos (Suppes *et al.*, 1997 e 2001 ; Serdari *et al.*, 1999 ; Yaginuma *et al.*, 1999 ; Rabelo, 2001 ; Gürü *et al.*, 2002). Os estudos revelaram que os aditivos além de aumentarem o número de cetano, parecem funcionar também como emulsificantes impedindo uma separação de fases nos motores (De Caro *et al.*, 2001 ; Rabelo, 2001). Para a formação das emulsões é necessário a

presença de água, talvez pelo uso de etanol hidratado ou presença de água no diesel. Nota-se que para os sistemas de álcool e hidrocarbonetos relatados na literatura não está clara a fonte de água para a formação destas emulsões.

Devido aos elevados preços do petróleo, o constante déficit de óleo diesel produzido no Brasil e a abundância de etanol, há uma grande motivação para o estudo de combustíveis alternativos ou a simples adição de fontes renováveis como etanol ao diesel para aliviar os problemas de abastecimento de diesel e de poluição causada por tal combustível. Com o principal objetivo de diminuir os poluentes, muitos combustíveis alternativos são atualmente testados, citam-se: metanol, etanol, biogás, gás natural comprimido (GNC), gases liquidificados de petróleo (GLP), éter de dimetila (DME) e hidrogênio (Barrachina, 2002).

Os óleos vegetais puros são também utilizados como combustíveis alternativos. Esta idéia vem desde quando Rudolf Diesel usou óleo de amendoim em seus motores na Exposição de Paris em 1900 (Ma e Hanna, 1999 ; Stratta, 2000 ; Rabelo, 2001 ; Altin *et al.*, 2001). As vantagens em se utilizar os óleos vegetais são que além de poderem ser usados nos motores a diesel, são ainda fontes renováveis. Porém os óleos vegetais possuem alta viscosidade e para que sejam utilizados em motores do ciclo diesel sem necessidade de adaptações, é preciso reduzir a viscosidade a valores próximos ao diesel convencional. Para isso, relataram-se quatro maneiras (Pryde, 1983 ; Ziejewski *et al.*, 1983 ; Goodrum e Eiteman, 1996 ; Wenzel e Lammers, 1997 ; Encinar *et al.*, 1999 e 2002 ; Ma e Hanna, 1999 ; Rabelo, 2001) :

1. Formação de misturas diesel / óleo vegetal;
2. Formação de combustíveis emulsionados;
3. Pirólise para produção dos componentes com pequena massa molecular;
4. Transesterificação do óleo vegetal.

É através da reação de transesterificação que se obtém a mistura de ésteres chamada biodiesel, que pode ser obtida de diferentes tipos de óleos geralmente utilizando metanol ou etanol e catalisadores para acelerar a reação. Alguns exemplos são : biodiesel obtido de óleo de *Cynara cardunculus* L. (Encinar et al., 1999 e 2002) que é a alcachofra (Joly, 1966), óleo de girassol (Antolín et al., 2002), óleo de colza (Nwafor e Rice, 1996 ; Williamson e Badr, 1998), óleo de soja (Clark et al., 1983 ; Haas et al., 2001) e de óleo de fritura (Karaosmanoglu e Beker, 1996 ; Rabelo, 2001).

O biodiesel é um dos combustíveis alternativos mais promissores principalmente em países como o Brasil que possuem vocação agrícola e é um combustível compatível com os existentes motores diesel, mas o biodiesel ainda não é um produto comercial por ter um valor de produção mais alto que o diesel proveniente do petróleo devido aos elevados preços de produção na extração do óleo vegetal e também há a necessidade de encontrar maneiras de se utilizar industrialmente todo o subproduto obtido com a transesterificação (Rabelo, 2001).

Considerando estas desvantagens associadas com a transesterificação, que é o método mais utilizado para obter o biodiesel, e levando em consideração que ainda possuímos grandes reservas mundiais de petróleo, a adição do etanol torna-se uma alternativa viável e muito mais imediata para melhorar a combustão e reduzir as emissões liberadas pelos motores diesel. Estudos de sistemas modelo de composições conhecidas e controladas formadas de etanol adicionado a componentes de óleo diesel, os hidrocarbonetos, ou de óleos vegetais e seus derivados esterificados (ésteres) podem fornecer subsídios de grande valor para a compreensão adequada das misturas de sistemas complexos de etanol / diesel e etanol / biodiesel visando a eficiente formulação de combustíveis alternativos requerido tanto para a redução dos poluentes como para fornecer combustíveis renováveis.

O objetivo deste trabalho é realizar estudos de miscibilidade através do levantamento de curvas de equilíbrio líquido-líquido dos componentes

do óleo diesel (hidrocarbonetos) ou do biodiesel (ésteres) com etanol. Os dados representariam uma base de sistemas modelos nos quais pode-se investigar os efeitos individuais e coletivos dos componentes chaves de óleo diesel sobre o comportamento de fases dos sistemas etanol / diesel e etanol / biodiesel.

O método utilizado constitui no aquecimento das misturas preparadas previamente por pesagem até completa miscibilidade, seguido de um resfriamento até persistir o primeiro sinal de turvação e finalmente na manutenção da mistura na mesma temperatura até que se separem as fases.

Além dos estudos de equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo etanol e hidrocarbonetos, são determinados também os efeitos de aditivos sobre este equilíbrio. Os efeitos de adição de outros álcoois aos hidrocarbonetos são também avaliados para observar a influência do tamanho e da estrutura da cadeia do álcool no comportamento de fase.

Em seguida determinou-se o comportamento de fases de uma mistura de hidrocarbonetos em proporções que se assemelham às encontradas no óleo diesel (diesel sintético).

Esta dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos. No segundo capítulo faz-se uma descrição sobre o equilíbrio de fases, priorizando o equilíbrio líquido-líquido de misturas. Descreve-se também o óleo diesel, etanol, óleo vegetal e biodiesel e apresentam-se breves descrições de trabalhos publicados na literatura sobre misturas de hidrocarbonetos / álcool com ou sem adição de aditivos.

No capítulo três detalha-se os materiais e a metodologia empregada para se obter as temperaturas de transição de fases para cada mistura estudada.

Os resultados experimentais obtidos são apresentados e discutidos no capítulo quatro.

Finalizando o texto, o capítulo cinco aborda as conclusões deste trabalho e recomendações para trabalhos futuros.



## Capítulo 02- Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, apresentam-se os resultados do levantamento bibliográfico sobre os estudos relacionados ao equilíbrio de fases líquido-líquido em misturas e à adição do etanol ao óleo diesel, biodiesel e/ou seus componentes.

### 2.1 – Equilíbrio Líquido-Líquido (LLE)

As transições de fase que ocorrem em misturas levam a formação de sistemas heterogêneos líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido, líquido-líquido-vapor, sólido-líquido-vapor, etc, contudo, o presente estudo envolve somente a transição que leva a formação de duas fases líquidas em equilíbrio (equilíbrio líquido-líquido). Em foco estão as situações da miscibilidade entre dois líquidos, sendo esta ocorrendo na forma completa ou parcial.

Em sistemas mantidos a temperatura e pressão constante, o critério de equilíbrio é o da mínima energia de Gibbs da mistura ( $\Delta G_{mix}$ ). A consequência disso é a igualdade das atividades de cada componente nas duas fases, sendo esta uma condição necessária mas insuficiente para o equilíbrio termodinâmico.

#### 2.1.1– Miscibilidade dos líquidos

A mudança da energia de Gibbs na formação de uma solução ideal de dois líquidos é dada pela expressão:  $\Delta G_{mix} = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ , onde  $n = n_1 + n_2$  é o número total molar,  $x_1$  e  $x_2$  são as frações molares dos líquidos 1 e 2, respectivamente.

Como as frações molares são  $\leq 1$ , o logaritmo na equação é negativo ou zero, portanto  $\Delta G_{mix} \leq 0$ . Além disso, a curva de  $\Delta G_{mix}$  calculada por essa equação é côncava em todo o domínio, indicando que

a mistura é espontânea e os líquidos são miscíveis. Nota-se que a energia de Gibbs devido a mistura  $\Delta G_{mix}$  é diretamente proporcional à temperatura, mas é independente da pressão total.

A dependência da temperatura com a energia de Gibbs é expressa em termos da entropia do sistema, portanto a entropia devido a mistura é:

$$\Delta S_{mix} = - \left( \frac{\partial G_{mix}}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2}, \text{ resultando em: } \Delta S_{mix} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

Sabendo que  $\ln x \leq 0$ ,  $\Delta S_{mix} \geq 0$ , que é o esperado pois um aumento da entropia é obtido quando há mistura ideal de líquidos já que o sistema se torna mais caótico.

A entalpia devido a mistura pode ser obtida da seguinte equação:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , desta forma,  $\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T\Delta S_{mix} = 0$ , que é o esperado para sistemas a pressões e temperaturas constantes e para os quais não há interações entre as moléculas (mistura gasosa ideal) ou para os quais as interações entre moléculas são iguais (solução ideal).

As soluções reais são compostas de moléculas entre as quais as interações são todas diferentes. Nas soluções reais, não somente deve haver uma mudança da entalpia quando os líquidos se misturam, mas deve haver também uma contribuição adicional da entropia resultando no modo a qual as moléculas de um tipo devem se agrupar juntas ao invés de misturarem livremente com as outras. Se a mudança de entalpia é grande e positiva ou se a mudança de entropia é contrária, resultando em uma mistura ordenada, a energia de Gibbs devido à mistura deve ser positiva para a mistura, ocorrendo separação espontânea e os líquidos são imiscíveis.

Os líquidos também podem ser parcialmente miscíveis, o que significa que eles são miscíveis somente em uma certa faixa de composição.

Para verificar se uma mistura é miscível, além da obtenção do valor da energia de Gibbs pelo balanço entre os valores de entalpia e entropia

do sistema, há a necessidade de se verificar a forma da curva da energia de Gibbs da mistura com a composição, pois podem existir pontos de instabilidade, acarretando curvas de energia de Gibbs com formatos diferentes. Sabe-se que em virtude da mudança de concavidade da curva de  $\Delta G_{\text{mix}}$ , há a ocorrência de separação de fases da mistura.

As propriedades termodinâmicas das soluções reais são expressas em termos de funções excedentes que representam a diferença entre as funções termodinâmicas na formação da mistura e as funções termodinâmicas para a formação de uma solução ideal. As magnitudes de desvios das funções excedentes de zero, indicam o grau da não-idealidade da solução.

### **2.1.2 – Diagramas de Fases**

Através dos diagramas de fase podemos identificar e descrever as condições da separação de fase dos líquidos com relação às suas composições e temperaturas envolvidas na mistura em equilíbrio.

Em um sistema formado de dois componentes, as duas substâncias podem combinar-se em uma certa proporção formando-se uma fase líquida, os componentes possuem neste caso uma miscibilidade homogênea ou completa. É possível que em outras proporções, as duas substâncias não se misturem completamente, o que é a chamada miscibilidade parcial, formando duas fases. As composições das fases em equilíbrio são obtidas do gráfico de temperatura – composição pela intersecção de uma linha de temperatura constante (tie-line) com as fronteiras da curva binodal. Quando as substâncias não se misturam em nenhuma proporção, ocorre a imiscibilidade total.

Se a temperatura crítica da solução for máxima, ela é chamada de temperatura superior da solução, “upper critical solution temperature” (UCST), (Fig. 01). A maioria dos sistemas binários de misturas de equilíbrio líquido-líquido possui UCST, pois a temperaturas baixas, as moléculas das substâncias atraem-se muito fortemente, dificultando a

homogeneização, por isso há o aparecimento de duas fases, mas à medida que a temperatura aumenta, a atração entre as moléculas vai diminuindo de maneira que em uma determinada temperatura às forças de atração entre as moléculas tornam-se tão pequenas que os compostos são completamente miscíveis.

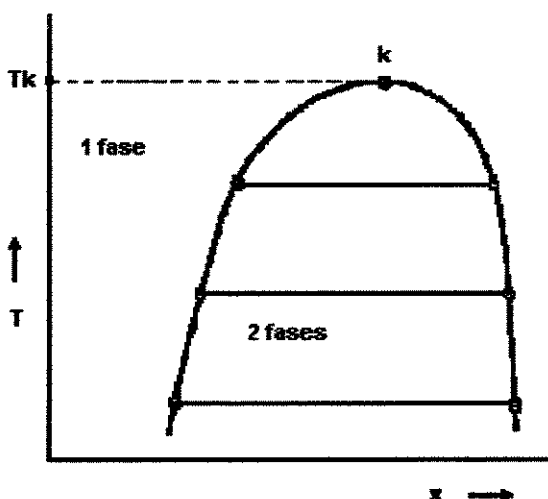


Fig. 01 – Diagrama de uma UCST.

Há poucos sistemas que quando aquecidos separam fases (Fig. 02), possuindo assim a menor temperatura no ponto crítico, as chamadas temperaturas inferiores da solução, “lower critical solution temperature” (LCST). A explicação para este comportamento é que a baixas temperaturas, os componentes são mais miscíveis porque eles formam um complexo fraco (associação molecular por exemplo), mas a temperaturas elevadas a associação molecular diminui drasticamente e os complexos são menos miscíveis. Alguns exemplos são misturas de água e algumas aminas (Alders, 1955 ; Novák *et al.*, 1987).

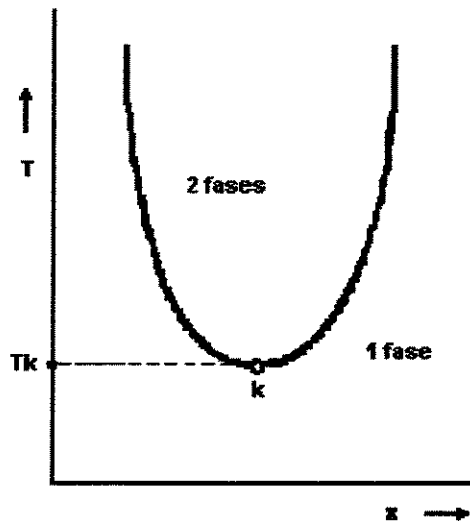


Fig. 02 – Diagrama de uma LCST.

Existem sistemas que têm, entretanto, ambos os pontos de máximo e mínimo (Fig. 03), o que resulta numa zona de separação. Isto ocorre porque depois que os complexos fracos forem desfeitos levando para uma miscibilidade parcial, a movimentação térmica a altas temperaturas homogeneízam a mistura. Tais casos são raros, tendo como exemplo água e nicotina com limites de miscibilidade entre as temperaturas 60°C e 210 °C (Alders, 1955 ; Novák *et al.*, 1987).

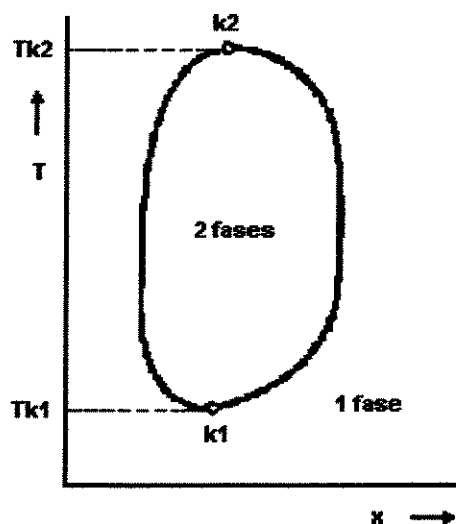


Fig. 03 – Diagrama de uma zona de separação.

Há ainda sistemas incomuns onde se verifica  $UCST < LCST$  (Fig. 04). Como exemplo cita-se o sistema enxofre / benzeno (Alders, 1955 ; Novák *et al.*, 1987).

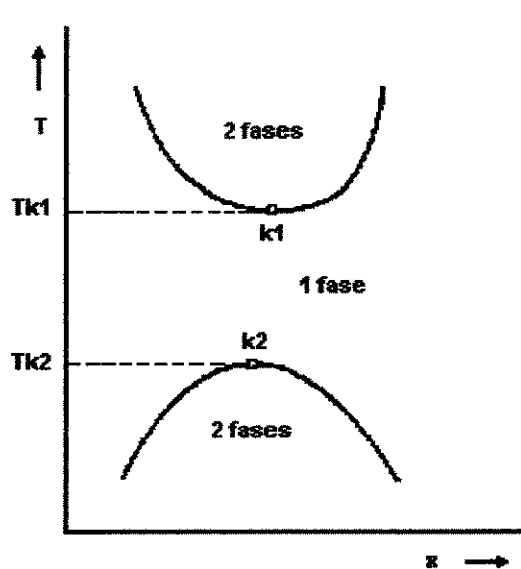


Fig. 04 – Diagrama de um sistema com  $UCST < LCST$ .

Normalmente a composição e a temperatura são as únicas variáveis consideradas. O efeito da pressão sobre as propriedades da fase líquida é insignificante na maioria dos casos. A pressão só é considerada quando é extremamente alta ou quando há componentes próximos das suas temperaturas críticas.

## 2.2 – Óleo Diesel

As atividades de refino de petróleo, concentram-se na obtenção de produtos essenciais como os combustíveis: gasolina, diesel, combustível de aviões e óleos domésticos, e outros produtos importantes para a indústria petroquímica. No passado, o refino de petróleo era controlado fundamentalmente pela produção de gasolina e sua qualidade, assim, a qualidade do combustível diesel variava amplamente. Isto tem mudado nos últimos anos. Exige-se agora combustível diesel com qualidade que obedeça a restritas faixas de emissões liberadas pelo motor.

No Brasil, graças ao Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE, verificou-se uma diminuição gradativa dos índices de emissão para veículos novos da frota a diesel, como é mostrado na Tabela 01.

Tabela 01 - Índices de Emissão para a Frota em g / L de combustível.

| Ano               | CO   | HC   | NOx  |
|-------------------|------|------|------|
| 1993 e anteriores | 61,4 | 15,4 | 78,9 |
| 1994              | 60,5 | 14,9 | 77,6 |
| 1995              | 60,1 | 14,0 | 76,8 |
| 1996              | 57,9 | 13,6 | 75,0 |
| 1997              | 55,7 | 13,6 | 72,8 |

Fonte: Economy & Energy, 2001 – <http://www.ecen.com>.

Óleo diesel é uma mistura complexa da família dos hidrocarbonetos contendo hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, enxofre, compostos nitrogenados e oxigenados (como impureza) e aditivos (opcional). É um líquido límpido (isento de material em suspensão), com odor típico e inflamável (Elvers *et al.*, 1990).

A análise do combustível diesel é importante para acessar o impacto da sua qualidade no desempenho do motor, no número de cetano, no comportamento de combustão, e em relação às emissões, como o conteúdo de aromáticos presentes.

Bansal *et al.* (1998) fizeram uma estimativa em relação ao total de aromáticos presentes em faixas do combustível diesel baseado em um método de espectroscopia de <sup>1</sup>H NMR, conseguindo também identificar a distribuição destes aromáticos em mono e di-aromáticos de uma maneira mais rápida comparada a outros métodos e independente de qualquer padrão. Saber a quantidade de poliaromáticos contida nos combustíveis é importante na área ambiental, pois estes compostos são tóxicos e carcinogênicos.

Briker *et al.* (2001) através de cromatografia a gás modificada com método de espectroscopia de ionização de massa - GC-FIMS - detalhou grupos de hidrocarbonetos contidos no diesel. Obtiveram o total de hidrocarbonetos saturados e aromáticos com bons resultados comparados a outros métodos ASTM, principalmente em relação aos aromáticos. As parafinas foram separadas em n-parafinas, isoparafinas e cicloparafinas.

Volatilidade, qualidade de ignição, viscosidade, conteúdo de enxofre, porcentagem de aromáticos e ponto de névoa são propriedades importantes do combustível diesel automotivo. No Brasil, o óleo diesel comercial automotivo é classificado de acordo com a portaria nº032 de 04 de Agosto de 1997 do DNC em cinco tipos: "A", "B", "C", "D" e Óleo Diesel Marítimo (site: Agência Nacional do Petróleo - <http://www.anp.gov.br>).

Desde que o combustível diesel não sofre ignição através de uma fonte externa no motor, um importante critério para a sua qualidade é devido as suas propriedades de ignição, expressas em termos de número ou índice de cetano.

Um alto número de cetano é vantajoso para a ignição e o comportamento de partida do motor, redução da fumaça branca e preta e emissões sonoras.

No Brasil, que tem consumo de combustíveis automotivos como óleo diesel (cerca de 1/3), devido à estrutura do sistema de transportes coletivos de passageiros e de carga, o número de cetano variou entre amplos limites a partir da alta de preço do petróleo na década de 70, refletindo o esforço de acomodação da balança comercial. A partir do início da década de 90 houve um movimento de melhoria da qualidade do diesel motivado pela legislação sobre a qualidade do ar. Na atualidade, há quatro faixas de especificação do número de cetano (NC) para uso rodoviário, urbano, metropolitano, ensaios e outros usos. A faixa de variação vai de NC=40 a 45. Nos países onde a legislação ambiental é mais rigorosa, o diesel urbano tem NC=50 (Economy & Energy, 2001 – <http://www.ecen.com>).



Para melhorar a qualidade do ar, restrições mais severas são tomadas em relação ao conteúdo de enxofre e de aromáticos no diesel, por exemplo, é especificado um mínimo índice de cetano no combustível de modo que a quantidade de aromáticos não seja alta (Gary e Handwerk, 1994).

A densidade e a viscosidade do combustível diesel tem também um efeito considerável no desempenho do motor. Densidades altas levam a um enriquecimento na mistura combustível-ar a qual, em princípio, rende uma potência mais alta ao motor, no entanto, efeitos negativos como exaustão de gases pode ocorrer. A viscosidade do diesel deve estar entre limites estreitos. Uma viscosidade muito baixa pode levar ao uso de uma bomba de injeção e viscosidades muito altas deterioram a injeção e dificultam a formação da mistura combustível-ar.

Outros critérios determinados pela composição do combustível diesel são as propriedades de fluxo frio (corrente fria), valor volumétrico calorífico e tendência à fumaça. Nenhuma das classes de substâncias presentes no diesel cumprem todos os critérios igualmente bem como é mostrado na Tabela 02.

Tabela 02 – Propriedades dos hidrocarbonetos contidos no diesel.

| <b>Classes de substâncias do diesel</b> | <b>Qualidade de ignição</b> | <b>Propriedade de fluxo frio</b> | <b>Poder calorífico volumétrico</b> | <b>Densidade</b> | <b>Tendência a fumaça</b> |
|---|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------------|
| <b>n-Parafinas</b>                      | Boa                         | Pobre                            | Baixo                               | Baixa            | Baixa                     |
| <b>Isoparafinas</b>                     | Baixa                       | Boa                              | Baixo                               | Baixa            | Baixa                     |
| <b>Oleofinas</b>                        | Baixa                       | Boa                              | Baixo                               | Baixa            | Moderada                  |
| <b>Naftênicos</b>                       | Moderada                    | Boa                              | Moderado                            | Moderada         | Moderada                  |
| <b>Aromáticos</b>                       | Pobre                       | Moderada                         | Alto                                | Alta             | Alta                      |

Fonte: Elvers *et al.*, 1990.

Sendo o diesel um produto moderadamente volátil e inflamável, deve-se armazená-lo em local bem ventilado, distante de calor e de fontes

de ignição. Deve ser acondicionado em tanques corretamente projetados, mantidos à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Estoques do produto devem ser feitos em locais com solo impermeável, com dique de contenção para retê-lo em caso de vazamento. O óleo diesel é considerado um produto tóxico, pois no sistema respiratório provoca irritação das vias aéreas superiores causando dor de cabeça, náuseas e tonturas, provoca irritação com vermelhidão das conjuntivas em contato com os olhos, provoca lesões irritativas na pele podendo levar a uma dermatite se o contato for repetido e prolongado (site : Petrobrás S.A. - <http://www.164.85.34.3/petronet/coseg/fichas/portugues/LX0037.htm>).

Existem maneiras para se determinar a quantidade de emissões poluentes eliminadas pelos motores a diesel para verificar se estão dentro dos limites estipulados.

Karonis *et al.* (1998) apresentaram expressões matemáticas para correlacionar as emissões liberadas de um cilindro do motor a diesel usando pontos específicos da curva de destilação, o número de cetano e a densidade do combustível. Os experimentos foram desenvolvidos usando uma matrix de 68 combustíveis. Foram feitas medidas de emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados, óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e material particulado (PM).

Durán *et al.* (2001) desenvolveram um software, utilizando redes neurais, para determinar as emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) em função dos parâmetros de composição do combustível (conteúdo de aromáticos, índice de cetano, potência calorífica e conteúdo de nitrogênio e enxofre) e condições de operação (velocidade do motor e torque). Foram realizados testes com oito tipos de combustíveis entre eles o diesel típico e diesel com alta e baixa qualidade em relação ao conteúdo de enxofre. O modelo matemático reproduziu os dados experimentais com erro máximo de 20%. Esta ferramenta se torna muito útil, pois mudanças nos parâmetros podem ser feitas sem nenhum custo experimental, no entanto, o programa deve ser considerado

somente para estimativas e não para predizer quantidades desde que testes dos motores em condições transientes não foram considerados.

Um modelo utilizando redes neurais para predizer as emissões liberadas pelo motor foi também desenvolvido por Yuanwang *et al.* (2002) analisando o efeito do número total de cetano e conteúdo de nitrogênio do diesel em relação às emissões liberadas de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), material particulado (PM) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). Os resultados estão em boa concordância com testes experimentais mostrando-se erros pequenos, como pode ser observado na Tabela 03, demonstrando o quanto este método simples fornece bons resultados.

Tabela 03 - Resultados da simulação realizada por redes neurais em 3 combustíveis base.

| Combustível        |                              | 1      | 2      | 3      |
|--------------------|------------------------------|--------|--------|--------|
| Número de Cetano   |                              | 41,1   | 44,7   | 51,7   |
| Tempo do motor (h) |                              | 8,0    | 5,8    | 14,3   |
| HC                 | Valores reais (g/kWh)        | 0,2301 | 0,1220 | 0,0845 |
|                    | Valores da simulação (g/kWh) | 0,2300 | 0,1220 | 0,0854 |
|                    | Erros relativos (%)          | 0,01   | 0,01   | 1,02   |
| CO                 | Valores reais (g/kWh)        | 1,1099 | 0,9555 | 0,8012 |
|                    | Valores da simulação (g/kWh) | 1,1057 | 0,9651 | 0,8011 |
|                    | Erros relativos (%)          | 0,38   | 1,01   | 0,01   |
| PM                 | Valores reais (g/kWh)        | 0,0757 | 0,0662 | 0,0610 |
|                    | Valores da simulação (g/kWh) | 0,0742 | 0,0680 | 0,0622 |
|                    | Erros relativos (%)          | 1,96   | 2,79   | 1,94   |
| NO <sub>x</sub>    | Valores reais (g/kWh)        | 3,1127 | 3,0113 | 2,9194 |
|                    | Valores da simulação (g/kWh) | 3,1087 | 3,0503 | 2,9623 |
|                    | Erros relativos (%)          | 0,13   | 1,30   | 1,47   |

Fonte: Yuanwang *et al.*, 2002.

### 2.2.1 - Uso de aditivos no diesel

O óleo diesel é um combustível pesado, com alto conteúdo de carbono, o que acarreta problemas no motor e na emissão de poluentes. Para reduzir estes efeitos, geralmente é adicionado ao diesel aditivos que, principalmente, elevam o número de cetano, aumentando assim a qualidade de ignição do motor (mesmo a baixas temperaturas), melhorando a lubricidade e a estabilidade, com isto há redução das emissões gasosas, diminuição de consumo de combustível e redução do barulho do motor, com melhora do desempenho.

Suppes *et al.* (1997) avaliaram a eficiência de duas substâncias usadas para aumentar o número de cetano no diesel, o 2-etilhexil nitrato (EHN) e o tetraetileno glicol dinitrato (TEGDN), pois com o aumento do número de cetano no combustível diesel há uma operação do motor mais suave, melhoria na partida a frio, redução das emissões de hidrocarbonetos e redução da formação de óxidos nitrosos ( $\text{NO}_x$ ). Foi usado para este experimento um combustível sintético que consistia de uma mistura de etanol e hexano ao invés do diesel, que possui composição muito variada. O teste consistia em marcar o tempo de atraso de ignição do combustível (tempo entre o início da injeção e sua ignição) que era borrifado na câmara de combustão, pois a taxa de cetano de um combustível é diretamente relacionada com a temperatura do combustível atomizado que sofre ignição em 2,4 ms. Quanto menor a temperatura, maior a taxa de cetano, assim menor o tempo de atraso de ignição.

Verifica-se pelo estudo (Fig. 05) que EHN e TEGDN aumentam o número de cetano no combustível, sendo que TEGDN apresenta-se um pouco melhor, mas este possui solubilidade mais baixa no diesel.

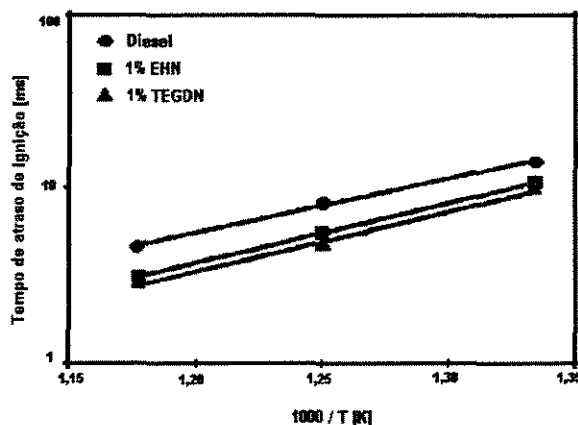


Fig. 05 – Comparação entre EHN e TEGDN no combustível diesel (Suppes *et al.*, 1997).

Serdari *et al.* (1999) pesquisaram como os ésteres de ácidos mono- e dicarboxílicos de diferentes estruturas afetam a qualidade do diesel, através dos números de cetano e propriedades de vazão a frio de misturas de ésteres.

Verificaram um aumento no número de cetano quando se aumentava a cadeia do álcool ou a cadeia do ácido mono ou dicarboxílico usado na esterificação. Entre os ésteres de ácido graxo do mesmo tipo molecular, aqueles contendo um grupo carboxílico no final da molécula apresentavam melhor qualidade de ignição do que aqueles ésteres com o grupo carboxílico no meio da molécula, que possuíam melhor desempenho de vazão a frio.

Concluíram, desta maneira, que os ésteres apresentam boa qualidade de ignição com adequado desempenho de vazão a frio onde o alto conteúdo de oxigênio é uma vantagem, pois aumenta a qualidade de combustão, diminuindo assim as emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e material particulado (PM).

Nitratos derivados de óleo de soja foram sintetizados e avaliados por Suppes *et al.* (2001) para serem utilizados no combustível diesel para aumentar o número de cetano como alternativa ao 2-etilhexil nitrato (EHN), que é o aditivo mais usado comercialmente. Os produtos utilizados

foram o dinitrato de metil éster de ácido oléico (MODN) e um derivado do óleo de soja conhecido como BK1P41.

Além das vantagens encontradas com relação à síntese, transporte e estocagem destes nitratos, o aumento no número de cetano e a redução de emissões NO<sub>x</sub> foram similares às obtidas pelo EHN e estes nitratos proporcionaram estabilidade e aumento da lubricidade nas mesmas concentrações usadas para aumentar o número de cetano (Tabela 04).

Tabela 04 – Comparação do número de cetano do diesel com diferentes aditivos.

| Combustível                | Número de cetano | Combustível               | Número de cetano |
|----------------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| Diesel                     | 37,3             | Diesel                    | 42,5             |
| Diesel + 250 ppm<br>BK1P41 | 38,2             | Diesel + 1000 ppm<br>MODN | 44,8             |
| Diesel + 250 ppm<br>EHN    | 40,3             | Diesel + 1000 ppm<br>EHN  | 45,3             |

Fonte: Suppes *et al.*, 2001.

Gürü *et al.* (2002) sintetizou compostos orgânicos de metais de manganês (Mn), magnésio (Mg), cobre (Cu) e cálcio (Ca) e suas soluções foram utilizadas como aditivos ao diesel para aumentar o número de cetano do combustível. Foram determinadas as melhores dosagens para estes aditivos e os efeitos no desempenho e na redução do ponto de congelamento. Observou-se que o aditivo baseado em Mn resultou na maior redução do ponto de congelamento do combustível. Os outros aditivos baseados em Cu, Mg e Ca foram menos efetivos na redução do ponto de congelamento dos combustíveis em comparação ao Mn, como pode ser notado na Figura 06.

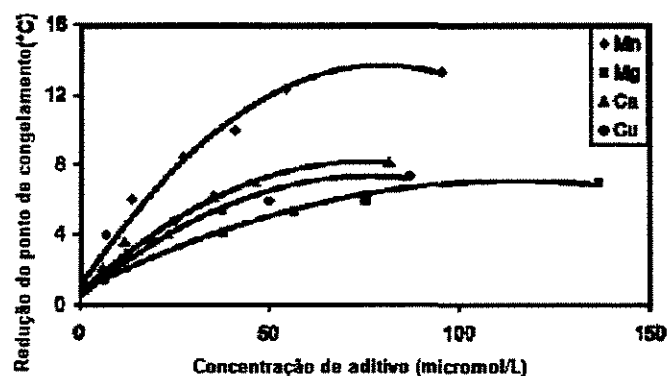


Fig. 06 – Variações dos pontos de congelamento com taxas de dosagem (Gürü *et al.*, 2002).

O manganês não é poluente, podendo ser aplicado efetivamente. Verificou-se que as emissões de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) aumentaram e as de monóxido de carbono (CO) diminuíram, constatando que o uso de Mn melhora a combustão. Os níveis de óxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) também diminuíram, ocorrendo a formação de sulfato de manganês ( $\text{MnSO}_4$ ).

### 2.2.2 - Motor diesel

É necessário compreender o funcionamento do motor para se saber as características necessárias para o combustível que se quer utilizar. Como o motor a diesel é de ignição por compressão, o combustível utilizado precisa possuir um certo grau de auto-inflamabilidade, ou seja, precisa ter um alto número de cetano. A viscosidade do combustível não deve ser muito alta, principalmente em motores de injeção indireta (IDI), que possuem mais compartimentos, por causa da possível formação de goma dentro do motor, podendo ocorrer entupimento no bico injetor. A homogeneidade do combustível também deve ser levada a sério, não pode ocorrer separação de fases já que o combustível é injetado no motor por dispersão, pois a qualidade do combustível é que fornece a explosão necessária para movimentar os pistões, principalmente nos motores de injeção direta (DI), onde a quantidade de combustível é que literalmente controla a velocidade da máquina.

Mais informações sobre o motor diesel, seu ciclo de funcionamento e seus diferentes tipos de câmaras de combustão podem ser encontrados no apêndice apresentado no final desta dissertação.

### 2.3 - Etanol

Etanol ou álcool etílico é um composto orgânico contendo um grupo funcional hidroxila ligado diretamente a uma cadeia de átomos de carbono saturados. É fabricado nas indústrias através de dois processos:

1. Processo sintético – o etanol produzido é usado para manufatura química, indústria de cosméticos, detergentes, desinfetantes, entre outros usos. O álcool sintético é quase tão puro quanto o álcool fermentado. O primeiro álcool sintético foi produzido no oeste da Virgínia (EUA) em 1920 e sofreu várias modificações de seu processo original com o intuito de melhorar a obtenção do álcool e diminuir a produção de subprodutos. Pequenas quantidades de álcool sintético são obtidas como subproduto em vários processos químicos, particularmente na produção de ácido acético via oxidação de butano (Wickson, 1981).

2. Fermentação – o etanol produzido é usado em combustíveis e fabricação de bebidas. O processo básico para fermentação do álcool é basicamente o mesmo usado nos últimos cem anos. Consiste da fermentação de grãos vegetais ou caldo de cana-de-açúcar (Brasil), onde os açúcares são convertidos para álcool que é separado por destilação (Wickson, 1981).

O etanol, sendo um álcool leve assim como o metanol, possui baixo número de cetano de aproximadamente 0 à 5 (Haddad e Watson, 1984), podendo ser adicionado ao diesel em pequenas quantidades para não diminuir muito o número de cetano do combustível e não reduzir tanto a viscosidade, que poderá prejudicar a lubrificação das bombas injetoras. Sendo um composto com alto conteúdo de oxigênio e alta volatilidade, reduz as emissões poluentes liberadas pelos motores diesel e ainda possui as vantagens de ter baixo preço e alta capacidade de produção.



Porém a solubilidade do etanol no diesel se limita na faixa de 0-30% e 70-100% em etanol.

O etanol também pode ser utilizado diretamente nos motores do ciclo diesel, como pode ser verificado pelo estudo de Black e Donaldson (1998), que fizeram uma série de experimentos operando um motor do ciclo diesel utilizando somente etanol ou misturas de etanol e água, obtendo como resultado um aumento de emissões de CO e diminuição de NO<sub>x</sub>. Mas para o funcionamento do motor foram necessários controlar a distribuição do combustível e o tempo de injeção na câmara de combustão, notando-se ainda que a bomba de combustível não pôde ser montada no bloco do motor para evitar temperaturas que excedem o ponto de ebulição do etanol.

### **2.3.1 - Misturas etanol / diesel**

Como já foi apresentado anteriormente, o uso do etanol em misturas com o diesel pode contribuir para a redução de fumaça e níveis de material particulado emitidos pelo motor a diesel, pois o etanol possui um alto conteúdo de oxigênio e alta volatilidade. Porém deve-se levar em conta que a solubilidade do etanol em diesel é limitada e que quanto mais etanol for adicionado ao diesel, menor será a viscosidade e o número de cetano da mistura combustível.

Noguchi *et al.* (1996) investigaram um motor a diesel operado com duplo combustível utilizando diesel e etanol. Os principais problemas foram o controle das taxas de diesel ou de etanol e a rápida combustão do álcool, que causava um audível golpe, podendo danificar o motor. No entanto, uma bomba de injeção de diesel (TICS – timing and injection rate control system) resolveu o controle da taxa de vazão dos combustíveis e reduziu o golpe. Obteve-se um desempenho satisfatório do motor tanto funcionando somente com o diesel ou com a mistura diesel / etanol.

Gerdes e Suppes (2001) verificaram a miscibilidade de etanol em combustíveis diesel, sendo estudado o comportamento de fase líquido-

líquido de misturas de etanol / hidrocarboneto (8 tipos diferentes de diesel e gasolina) variando a concentração de etanol através de um banho de resfriamento elétrico até se observar o ponto de turvação ou até ocorrer a separação de fases. Foram realizadas curvas de destilação para cada combustível e através de análise de espectroscopia H NMR, estimou-se o conteúdo de aromáticos. Foi notado que a solubilidade do etanol é melhor em típicos combustíveis provenientes do petróleo do que em combustíveis sem aromáticos (processo Fischer-Tropsch) e que a altas concentrações de emulsificantes, o diesel admite maior quantidade de água sem que haja formação de uma fase hidrofílica. Na prática as observações feitas neste artigo podem ser usadas para selecionar os combustíveis diesel que possuam menor tendência com problemas de separação de fases. Novos estudos com sistemas modelos podem levar a verificação destas conclusões.

### **2.3.2 - Uso de aditivos em misturas de etanol / diesel**

Acrescentando-se aditivos em misturas etanol / diesel, além de melhorar a qualidade do motor e diminuir as emissões poluentes, eles contribuem para homogeneizar a mistura, já que existe uma faixa de imiscibilidade que vai de aproximadamente 30 a 70% de etanol no diesel segundo De Caro *et al.* (2001).

Yaginuma *et al.*, (1999) estudaram o efeito da adição de éteres para homogeneização de misturas etanol / diesel. A imiscibilidade das misturas foi eliminada pela adição de pequena quantidade de éter, como pode ser visto na Figura 07. Os éteres usados foram: metil t-butil éter (MTBE), etil t-butil éter (ETBE), t-amil metil éter (TAME), tetrahydrofurano (THF), tetrahidropirano (THP) e 1,4-dioxano.

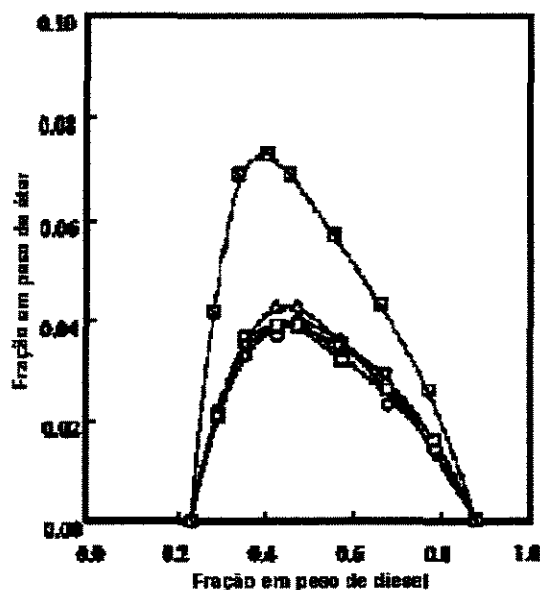


Fig. 07 – Curvas experimentais de solubilidade para misturas de diesel, etanol e diferentes éteres (Yaginuma *et al.*, 1999), onde: □ 1,4-dioxano; □ THP; ○ THF; ◇ MTBE; △ ETBE; ▽ TAME.

De Caro *et al.*, (2001) estudaram as propriedades físico-químicas das misturas de etanol / diesel + aditivos, sendo que os aditivos selecionados foram 1-octilamina-3-octiloxi-2-propanol e N-(2-nitrato - 3-octiloxi propil), N- octil nitramina. As misturas de etanol / diesel com o álcool na faixa de 10 a 20% em volume foram estudadas nos dois diferentes tipos de motores a diesel (com injeção direta - DI e injeção indireta -IDI) com 2% de aditivo na mistura de combustível. Houve um ganho considerável tanto nas condições do motor quanto em relação às emissões. Verificou-se que modificações técnicas nos motores a diesel são desnecessárias, há uma pequena perda de calor e há uma maior facilidade de implementação, tornando estas misturas atrativas.

No Brasil, está sendo divulgado e testado por parte de um grupo patrocinado pela Associação dos Produtores de Álcool e Açúcar do Paraná, uma solução álcool anidro / diesel com um aditivo nacional AEP-102, descrito como éster derivado da soja (Tabela 05), em ônibus urbanos em Curitiba e em São Paulo. Tem sido relatado uma redução nas

emissões de fumaça e no consumo de combustível, uma elevação do índice de cetano, bem como a ocorrência de problemas apenas com bombas injetoras rotativas, que são minoritárias na frota brasileira. A desvantagem deste combustível seria o preço, que calcula-se que seja para o consumidor final 14% mais cara que o diesel e um dos problemas mais críticos observados é a estabilidade da mistura (Economy & Energy, 2000 – <http://www.ecen.com>).

Tabela 05 - Mistura utilizada nos ônibus urbanos de Curitiba.

|                 |            |
|-----------------|------------|
| Diesel          | 86,2 % v/v |
| Álcool Anidro   | 11,2 % v/v |
| Aditivo AEP-102 | 2,6 % v/v  |

Fonte: Economy & Energy, 2000 – <http://www.ecen.com>

## 2.4 - Misturas Álcool / Hidrocarbonetos

Tendo como objetivo desta dissertação o estudo da miscibilidade de componentes do diesel com etanol e sabendo que o diesel é uma mistura complexa de diversos hidrocarbonetos, foi feito um levantamento de vários estudos de misturas de hidrocarbonetos e álcoois.

Kiser *et al.* (1961) estudaram a miscibilidade de misturas de hidrocarbonetos saturados e cíclicos com metanol, obtendo curvas de solubilidade para estes sistemas binários. Os resultados serviram como base para análise dos estudos de complexos de uréia e tiouréia com hidrocarbonetos.

French *et al.* (1979) através de dados obtidos de pressão de vapor, entalpia de mistura, volume de excesso e composição de fases existentes do sistema etanol / hexadecano calcularam os coeficientes de atividade e as entalpias parciais para este mesmo sistema, utilizando um modelo de

associação de moléculas de etanol através de pontes de hidrogênio de cadeia aberta ou cíclica levando em conta interações apolares. Obteve-se uma boa reprodução dos coeficientes de atividade, das entalpias e das composições de separação de fase comparados aos valores obtidos experimentalmente. Utilizando as composições de separação de fase calculadas, foi também realizada a predição das temperaturas de separação de fase da mistura etanol / hexadecano como mostra o diagrama de equilíbrio de fase líquido-líquido apresentado na Figura 08.

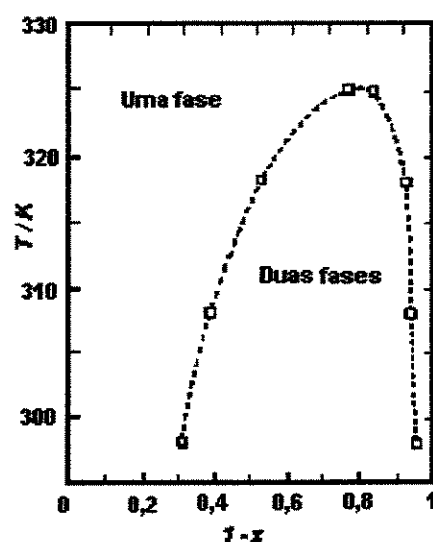


Fig. 08 – Diagrama de equilíbrio de fase líquido-líquido para  $(1-x)\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + x\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  (French *et al.*, 1979).

Hölscher *et al.* (1986) e Ott *et al.* (1986) investigaram o equilíbrio de fases líquido-líquido de misturas binárias de metanol e hidrocarbonetos com pressões variando de 0,1 até 150 MPa utilizando uma célula óptica de alta pressão. Verifica-se pela Figura 09 a influência da pressão sobre o comportamento da solubilidade de álcool no hidrocarboneto, quanto menor a pressão para uma dada temperatura, mais miscível é a mistura. Mas a composição crítica é independente da pressão dentro do erro experimental (Tabela 06).

Tabela 06 – Composições críticas da mistura metanol / heptano para diferentes pressões.

| Pressão (MPa) | Composição crítica ( $x_c$ ) |
|---------------|------------------------------|
| 0,1           | 0,588                        |
| 25            | 0,580                        |
| 50            | 0,579                        |
| 75            | 0,578                        |
| 100           | 0,576                        |
| 125           | 0,575                        |
| 150           | 0,573                        |

Fonte: Ott *et al.*, 1986.

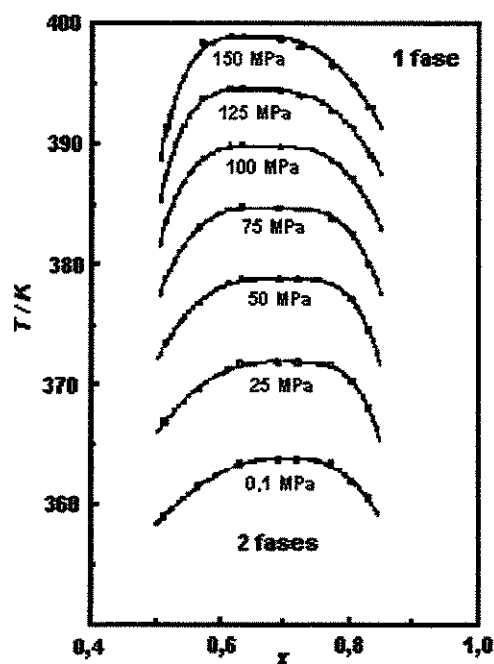


Fig. 09 – Seções isobáricas de  $T(x)$  para  $\{x \text{ CH}_3\text{OH} + (1-x) \text{ C}_{10}\text{H}_{22}\}$  em diferentes pressões (Hölscher *et al.*, 1986).

Higashiuchi *et al.* (1987) fizeram medidas experimentais de solubilidade de metanol em hidrocarbonetos para sistemas binários e ternários utilizando uma célula de vidro termostatzada. Os resultados experimentais foram correlacionados utilizando a equação modificada de Wilson, mostrando um bom ajuste para as curvas de equilíbrio líquido-líquido. Higashiuchi *et al.* (1990) utilizando a mesma célula, realizaram

medidas experimentais em sistemas ternários de metanol, alcano e um composto aromático, correlacionando os dados também através da equação modificada de Wilson.

Dahlmann e Schneider (1989) realizaram medidas de equilíbrio líquido-líquido para sistemas de etanol / hidrocarbonetos com pressões de 0,1 a 120 MPa utilizando uma célula óptica de alta pressão. Verificou-se a influência do tamanho e da estrutura da cadeia hidrocarbônica, concluindo que as temperaturas de transição de fases das misturas aumentam com o aumento da massa molecular do hidrocarboneto, mas quando comparados hidrocarbonetos de mesma massa molecular, aqueles que possuem radicais ligados à cadeia carbônica principal possuem temperaturas de transição de fases menores.

Skrzecz (1991) propôs um método para avaliação crítica de dados experimentais de solubilidade para sistemas binários de metanol e hidrocarbonetos. Os valores de temperatura para a mudança de fase apresentados na literatura variam muito em intervalos pequenos de concentração, pois não há um método padrão para avaliação. No trabalho de Skrzecz propõem-se equações que descrevem a temperatura crítica superior da solução (UCST) e a concentração correspondente em sistemas binários formados por séries de hidrocarbonetos e metanol a saber :

$$UCST = a_0 = 140,47 + 60,45 \ln n + 11,564n - 0,3116n^2$$

$$x^c = -0,132 + 0,405 \ln n - 0,0072n$$

onde  $a_0$  é o valor de UCST,  $x^c$  é a fração molar do metanol e  $n$  é o número de átomos de carbono da molécula de hidrocarboneto.

Letcher e Siswana (1992) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de misturas de alcano, água e compostos aromáticos. A partição do alcano entre a água e os compostos aromáticos depende do tamanho e da estrutura da cadeia do álcool. Cadeias menores são mais solúveis em água e as maiores, mais solúveis nos líquidos aromáticos, apesar de que,

cadeias grandes com ramificações serão mais solúveis em água, devido a modificação da estrutura.

Wagner e Sandler (1995) obtiveram medidas de equilíbrio líquido-líquido para sistemas ternários de água + hidrocarbonetos + compostos oxigenados (éteres e álcoois). Os dados mostram a relação do equilíbrio líquido-líquido destes sistemas em função da temperatura, pois enquanto a adição de etanol aumenta a solubilidade dos hidrocarbonetos na fase aquosa, a concentração do hidrocarboneto na fase rica em água diminui com o aumento da temperatura. Os dados foram correlacionados pelas teorias de soluções líquidas : UNIQUAC, NRTL e UNIFAC.

Rubio *et al.* (1998 a, 1998 b) e Martínez *et al.* (2000) estudaram as propriedades termodinâmicas de n-alcóxietanols / hidrocarbonetos, as quais misturas contendo oxigênio (O) e/ou grupos hidroxilas (OH) são investigadas para caracterizar suas interações, dando particular atenção para os efeitos intra- e intermoleculares destes grupos em moléculas similares ou diferentes. Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos e caracterizados em termos do modelo de contribuição de grupo DISQUAC (dispersive and quasichemical interactions parameters). Observou-se que com o aumento da massa molecular do hidrocarboneto (Fig. 10), a miscibilidade do sistema é reduzida. As curvas UCSTs obtidas aumentam quase linearmente com o número de átomos de carbono do n-alcano.



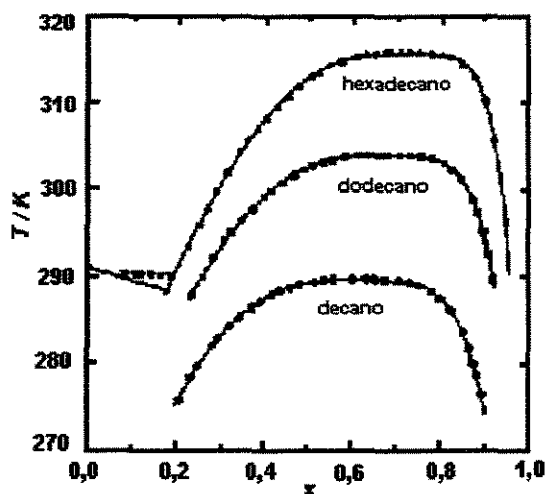


Fig. 10 – Temperaturas experimentais de equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido versus fração molar de 2-etoxietanol contido em mistura com diferentes n-alcanos (Rubio *et al.*, 1998 a).

Estes estudos de misturas binárias de n-alcóxietanols e alcanos formam uma base para formulação de combustíveis alternativos pois pode-se caracterizar as propriedades termodinâmicas e o comportamento de equilíbrio de fases com facilidade e posteriormente estendê-los para as inúmeras misturas possíveis ou desejadas.

Letcher e Naicker (2001) determinaram o equilíbrio líquido-líquido de misturas ternárias de água, álcool e um componente nitrila e usaram modelos NRTL e UNIQUAC para correlacionar os dados. A conveniência do componente nitrila para separar misturas de água e álcool foi investigada. Os resultados indicaram que a solubilidade do álcool no componente nitrila aumenta de acordo com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do álcool.

#### 2.4.1 – Aparelhos utilizados para obtenção de dados de LLE

Quando as medidas de temperaturas de equilíbrio líquido-líquido (LLE) de álcoois e hidrocarbonetos precisam ser obtidas a diferentes valores de pressão, a aparelhagem utilizada geralmente é a descrita por

Liphard e Schneider (1975), que consiste de uma célula óptica de alta pressão, conforme mostrada na Figura 11.

A mistura é adicionada dentro da célula e agitada usando um agitador magnético (MS) que funciona por meio de um agitador externo (RM). O pistão (P) proporciona pressão dentro da célula. Existem elementos de aquecimento (HE) e uma jaqueta d'água para resfriamento. A mudança de fase pode ser acompanhada visualmente através de duas janelas de safira (W1 e W2).

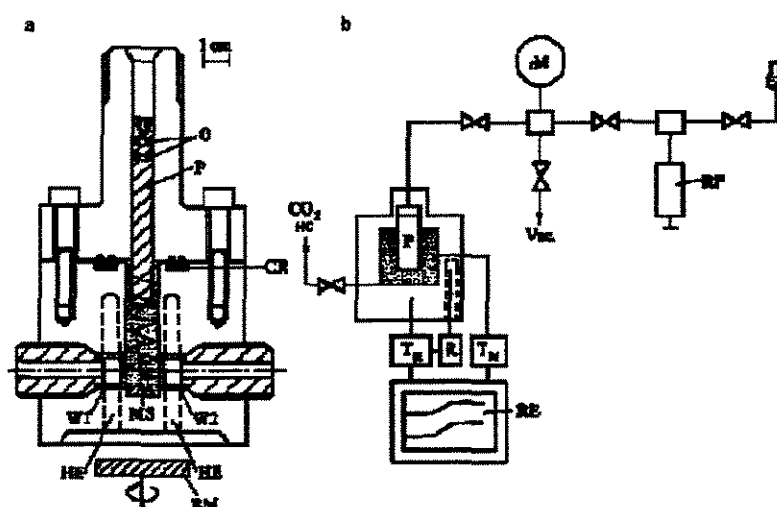


Fig. 11 – Célula óptica de alta pressão – a: autoclave óptica de alta pressão; b: esquema experimental (Liphard e Schneider, 1975).

Se as medidas de temperaturas dos sistemas forem realizadas a pressão ambiente, uma célula de vidro termostatzada como descrita por Fabries *et al.* (1977) é geralmente utilizada, Figura 12. A mistura é agitada através de um agitador magnético, a célula é equipada com haletas e a temperatura de mudança de fase é obtida por observação visual.

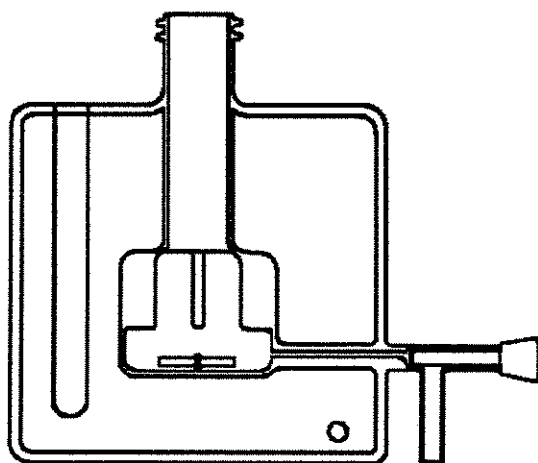


Fig. 12 – Célula de vidro termostatzada (Fabries *et al.*, 1977).

O equipamento projetado para esta dissertação foi baseado nesta metodologia pois as medidas se realizaram visualmente à pressão atmosférica.

#### 2.4.2 - Correlação dos dados

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido obtidos são normalmente correlacionados através de modelos matemáticos. Arai *et al.* (1993) correlacionaram os dados de equilíbrio líquido-líquido de misturas binárias 1-álcool + n-alceno usando a equação modificada de Wilson obtendo um bom ajuste.

Voutsas *et al.* (1997) utilizaram a equação de estado CPA (Cubic Plus Association) para correlacionar dados do equilíbrio líquido-líquido em misturas de álcool / hidrocarbonetos, obtendo melhores resultados que aos obtidos com os modelos convencionais como UNIFAC e a equação de estado SRK.

Voutsas *et al.* (1999) utilizaram também a equação de estado CPA para correlacionar dados de equilíbrio vapor-líquido e equilíbrio líquido-líquido para misturas ternárias de água, álcoois e hidrocarbonetos. Ótimos resultados foram obtidos, sugerindo a utilidade da equação de estado CPA para modelar o equilíbrio de fases nos processos de separação a altas

pressões como extração supercrítica ou processos de separação a baixas pressões como a extração líquido-líquido.

## **2.5 - Combustíveis alternativos**

Muitas substâncias puras e misturas são empregadas como combustíveis alternativos em motores térmicos. É preciso analisá-las cuidadosamente levando em considerações suas vantagens e desvantagens em relação à potência exercida e a poluição produzida pelo motor para verificar se são alternativas promissoras. Citam-se, a seguir, alguns exemplos de combustíveis alternativos conhecidos (Barrachina, 2002; Da Cruz, 2002):

- Hidrogênio ( $H_2$ ) é um combustível alternativo que necessita de um catalisador para ser usado nos motores térmicos. Sua produção é muito cara por causa da quantidade de energia que requer;
- Gás liquefeito de petróleo (GLP) é constituído principalmente por uma mistura de propano (~60%) e butano (~40%) e isento de enxofre. A reação de combustão é homogênea sem produção de CO e hidrocarbonetos. É o usado em motores similares ao da gasolina.
- Éter de dimetila (DME) é um gás liquefeito com características de manipulação similar ao GLP. É um bom combustível para ser usado nos motores a diesel porque possui número de cetano  $> 55$ ;
- Gás natural comprimido (GNC) é praticamente metano, sendo o combustível fóssil mais limpo em termos de contaminação, produzindo a menor quantidade de  $CO_2$  por unidade energética. Seu emprego principal é em frotas de veículos de tamanho médio ou grande e uso industrial em caldeiras de vapor;
- Metanol é obtido a partir de resíduos orgânicos ou resíduos do refino de petróleo e gás natural, sendo usado em motores a gasolina ou motores a diesel misturado ao combustível para elevar o índice de octano ou índice de cetano respectivamente;

- Etanol é produzido a partir de produtos agrícolas como a cana-de-açúcar, possuindo um ciclo de  $\text{CO}_2$ , pois o gás liberado pelo motor é utilizado pela planta para fotossíntese. Possui alto conteúdo de oxigênio reduzindo as emissões e não é tóxico;
- Biogás é uma mistura de gases obtidos da decomposição em ambiente anaeróbico de resíduos orgânicos. É utilizado em veículos pesados com motores similares ao da gasolina;
- Bio-óleo é um combustível obtido a partir de um processo de pirólise rápida, que consiste na degradação térmica de resíduos agrícolas de pequeno tamanho como o bagaço de cana-de-açúcar;
- Biodiesel é um combustível alternativo para o uso em motores a diesel. É uma mistura de ésteres de óleos vegetais obtidos através de uma reação de transesterificação. São substâncias renováveis (ciclo de  $\text{CO}_2$ ), não contém enxofre nem compostos aromáticos, reduzem as emissões de contaminantes e possuem ponto de fulgor alto, reduzindo o risco de incêndio. A inconveniência é o alto preço.

Ahouissoussi e Wetzstein (1997) analisaram comparativamente o biodiesel, o gás natural comprimido (CNG), o metanol e o diesel para sistemas de ônibus, levando em conta os custos dos combustíveis, a manutenção e a infraestrutura. O biodiesel mostrou-se competitivo com o CNG e o metanol, mas indicou custos maiores em relação ao diesel. Porém, como o biodiesel não requer infraestrutura adicional nenhuma sobre o diesel e apenas mínimas modificações de ajuste do motor, o risco de uma falha tecnológica é potencialmente minimizado, desta maneira, o biodiesel representa uma das melhores alternativas como combustível renovável para motores a diesel a partir de perspectivas econômicas, energéticas e de proteção ambiental.

## **2.6 - Óleos vegetais**

A fonte dos óleos vegetais é as plantas oleaginosas, sendo que estes óleos são definidos quimicamente como triglicerídeos de cadeia longa, derivado de fontes de lipídios renováveis. Os óleos vegetais podem ser usados puros ou em misturas com o diesel ou com álcool (etanol) nos motores do ciclo diesel já que possuem alto número de cetano.

A inconveniência do uso dos óleos vegetais nos motores a diesel é devido a sua alta viscosidade, da ordem de 12 a 20 vezes mais viscosos do que o diesel, resultando na deterioração da atomização do combustível, levando a uma incompleta combustão, que acarreta problemas de fluidez, durabilidade do motor e emissões de partículas.

O problema da viscosidade é devido ao maior grau de insaturação encontrado nos óleos vegetais em comparação ao diesel, deste modo, quando há o aquecimento dos ácidos graxos insaturados, a polimerização dos glicerídeos ocorrerá, induzindo a formação de goma. O problema pode piorar com o aumento de ligações duplas na cadeia dos ácidos graxos. A formação de goma além de ocorrer durante a combustão pode ocorrer também na estocagem do combustível.

Ryan *et al.* (1983), estudaram os efeitos das propriedades dos óleos vegetais durante as etapas da injeção e combustão nos dois diferentes tipos de motores a diesel, injeção direta (DI) e injeção indireta (IDI), obtendo caracterizações diferentes comparadas ao diesel por causa da alta viscosidade do óleo utilizado que faz com que o grau de atomização diminua, resultando num longo tempo de atraso de ignição no motor e baixo número de cetano.

### **2.6.1 – Uso de aditivos nas misturas etanol / óleos vegetais**

Os óleos vegetais podem também ser combinados com etanol para formação de misturas combustíveis, mas, assim como nas misturas de etanol / diesel, estes combustíveis podem apresentar-se, imiscíveis

dependendo da composição usada. Para corrigir este problema, o método mais usado é a introdução de aditivos para homogeneização.

Yaginuma *et al.*, (1999) estudaram o efeito da adição de éteres metil t-butil éter, etil t-butil éter, t-amil metil éter, tetrahidrofurano, tetrahidropirano e 1,4-dioxano para homogeneização de misturas de óleo de colza / etanol e óleo de soja / etanol. A imiscibilidade das misturas foi eliminada com a adição de pequena quantidade destes éteres.

### **2.6.2 - Métodos para redução da viscosidade**

Encontram-se abaixo, quatro maneiras para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, solucionando um dos problemas que impede seu uso como combustíveis alternativos:

1. Formação de misturas diesel / óleo vegetal, melhorando com isso a lubrificação do motor e dispensando desta maneira o uso de aditivos poluentes (Ma e Hanna, 1999).

Nwafor e Rice (1996) verificaram o desempenho de um motor a diesel usando misturas de diesel / óleo de colza. Os testes de eficiência mecânica mostraram que a mistura na proporção de 50% diesel / 50% óleo apresentou resultados de operação similar ao diesel. Este sistema forneceu uma redução de emissões de hidrocarbonetos em relação aos encontradas com o uso do diesel, sendo verificado que estas emissões aumentavam quando se aumentava a quantidade de diesel na mistura. As emissões de CO e CO<sub>2</sub> foram semelhantes às encontradas com o diesel.

2. Formação de combustíveis em microemulsões com outros componentes não derivados do petróleo. As microemulsões são definidas como dispersões de equilíbrio coloidal de microestruturas fluidas opticamente isotrópicas com dimensões na faixa de 1-150 nm formadas espontaneamente com dois líquidos imiscíveis normais e um ou mais anfifílico iônico ou não-iônico (Ma e Hanna, 1999).

Ziejewski e Kaufman (1983) avaliaram o motor a diesel com injeção direta (DI) quando utilizado como combustível uma microemulsão não iônica de óleo de girassol e etanol aquoso. Este combustível apresentou um desempenho adequado apesar de possuir um menor número de cetano e menor conteúdo de energia. Houve redução da fumaça emitida, porém apareceram depósitos de carbono nas partes internas do motor, fazendo que este combustível não seja recomendado para longos períodos de uso. Portanto, mais estudos e testes devem ser realizados antes de considerar este tipo de combustível alternativo para os motores a diesel.

Goering e Fry (1983) realizaram um teste de durabilidade do motor usando como combustível uma microemulsão de óleo diesel / óleo de soja / álcool, verificando que este tipo de combustível possui um bom desempenho num curto intervalo de tempo, pois em operações mais extensas podem causar a degradação do motor e formação de depósitos excessivos de carbono principalmente nos bicos injetores.

3. Pirólise para produção de componentes com pequena massa molecular. A pirólise, estritamente definida, é a conversão de uma substância em outra por meio de calor ou aquecimento com a ajuda de um catalisador. Este aquecimento é feito na ausência de ar e oxigênio resultando na quebra das ligações químicas para produzir moléculas pequenas (Ma e Hanna, 1999).

No Brasil, especificamente em Campinas, pesquisadores da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) estão desenvolvendo um combustível alternativo denominado bio-óleo, obtido por um processo de pirólise rápida, que consiste na degradação térmica (queima) de resíduos agrícolas como o bagaço de cana-de-açúcar, resultando como subprodutos gases combustíveis e finos de carvão vegetal que são reciclados novamente ao processo de pirólise. O bio-óleo além de ser um combustível limpo, proporcionando qualidade ambiental pois o material é derivado da biomassa vegetal que possui ciclo de carbono fechado, pode



ainda ser aplicado na indústria alimentícia, conferindo o sabor de defumado aos alimentos (Da Cruz, 2002).

4. Transesterificação do óleo para produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel), obtendo como subproduto o glicerol - este processo requer um longo período de tempo (por volta de 1 hora) por ser uma reação química reversível. Um catalisador é usado para melhorar a taxa de reação e rendimento, sendo que os mais usados são o hidróxido de potássio (KOH) ou o hidróxido de sódio (NaOH). O álcool etílico ou o metílico são os mais empregados (Ma e Hanna, 1999).

Os principais fatores que afetam a transesterificação são: o tipo e as proporções necessárias de álcool, a taxa molar de glicerídeos para o álcool, o catalisador, a temperatura de reação, o tempo, a agitação da mistura e o conteúdo de ácidos graxos livres e água nos óleos e gorduras (Freedman *et al.*, 1983 ; Rabelo, 2001).

A transesterificação aplicada à obtenção do biodiesel pode ser descrita de acordo com o esquema simplificado apresentado na Figura 13, onde 1 mol de triglicerídeo reage com 3 moles de álcool formando 3 moles de ésteres e 1 mol de glicerol (Stratta, 2000 ; Rabelo, 2001):

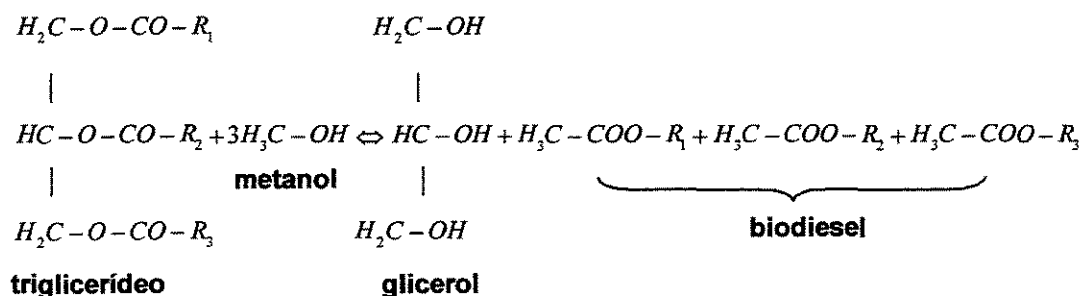


Fig. 13 – Reação de transesterificação simplificada para obtenção do biodiesel.

O método da transesterificação é a opção mais utilizada para diminuir a viscosidade dos óleos vegetais, porém o biodiesel ainda não é um produto comercial, pois sua adoção como combustível alternativo tem sido impedida por causa de seu alto custo em relação ao diesel

proveniente do petróleo, pois o custo da produção das sementes das plantas oleaginosas é o que influencia o preço do biodiesel.

Freedman *et al.* (1983) descrevem um outro obstáculo para a obtenção do biodiesel : a necessidade de se encontrar mais opções para a utilização industrial do glicerol que é o subproduto obtido em grande quantidade na reação, que poderia, com o valor da sua venda, pagar todo o custo do processo de transesterificação.

A extensão na qual o óleo de sementes pode substituir o diesel depende da quantidade das sementes que podem ser cultivadas anualmente. Geralmente, o óleo vegetal escolhido para produção de biodiesel é o mais abundante na região de uso.

## **2.7 – Biodiesel**

A mistura de ésteres obtida na transesterificação é o chamado biodiesel. O biodiesel é um combustível renovável que pode ser usado em motores a diesel sem nenhuma modificação, sendo aplicado, principalmente, para redução de emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos, material particulado ou fuligem e óxidos nitrosos (NO e NO<sub>2</sub>) em comparação aos valores obtidos com o uso do diesel.

O biodiesel possui um ponto de ignição superior ao diesel e portanto oferece mais segurança de armazenagem, manuseio e utilização do que o combustível diesel convencional.

Clark *et al.* (1983) estudaram como combustíveis alternativos para os motores a diesel os ésteres metil e etil obtidos do óleo de soja. Estes ésteres possuem número de cetano e ponto de fulgor superiores ao diesel, diminuindo os riscos de incêndio no transporte e armazenamento. Fazendo uma comparação com o diesel, o desempenho obtido pelos ésteres foi semelhante, embora houve uma pequena perda de potência e um pequeno aumento no consumo de combustível, pois os ésteres possuem valores caloríficos menores. As emissões mostraram-se praticamente similares, com exceção dos óxidos nitrosos (NO<sub>x</sub>) que

sofreram um aumento e os depósitos de carbono que foram semelhantes em relação à quantidade, apesar da diferença na cor e na textura, acarretando problemas no motor.

Freedman *et al.* (1983) averiguaram as variáveis que afetam a produção e pureza dos ésteres obtidos a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais. As variáveis estudadas foram: taxa molar de álcool para o óleo vegetal, tipo de catalisador (ácido ou alcalino), temperatura e grau de refinamento do óleo vegetal. Verificou-se que para obter a máxima formação de éster pelo processo de transesterificação, os óleos devem ser refinados com conteúdo de ácidos graxos livres menores que 0,5%. O álcool empregado na reação deve estar livre de umidade e geralmente uma taxa molar de álcool para óleo de 6:1 fornece a melhor conversão para ésteres. Os catalisadores alcalinos são os mais efetivos, sendo os mais usados: metóxido de sódio (0,5%) ou hidróxido de sódio (1%).

Goodrum e Eiteman (1996) verificaram as propriedades físicas de triglicerídeos com baixo peso molecular ( $C_4$  à  $C_{10}$ ) para desenvolvimento do biodiesel, sendo que as propriedades escolhidas foram: densidade, viscosidade, capacidade calorífica, tensão superficial e pressão de vapor. Dos dados obtidos, concluí-se que os triglicerídeos investigados produziram ésteres com propriedades convenientes fazendo que estes triglicerídeos sejam componentes de alto potencial para substituir o óleo diesel.

Wenzel e Lammers (1997) investigaram as propriedades de ebulição e decomposição térmica de metil ésteres obtidos dos óleos vegetais com um aparato padrão de destilação, verificando que o ponto de início da ebulição na maioria dos óleos vegetais é acima de  $300^{\circ}\text{C}$ . Nota-se pela Figura 14, que no início da curva de destilação ocorre uma rápida elevação que pode ser explicada pelas impurezas dos ésteres oleosos contendo baixos componentes moleculares como metanol e água, em seguida, a curva de destilação continua com uma temperatura quase constante e no final do processo, as temperaturas decrescem

rapidamente, mostrando o início da decomposição do éster, onde ocorre a pirólise das moléculas de ácidos graxos. Observa-se claramente a diferença entre a curva de destilação do diesel e a curva média de destilação dos ésteres de óleos vegetais.

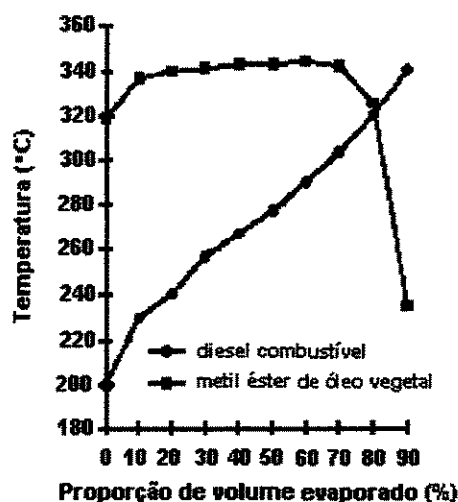


Fig. 14 – Comparação entre a curva de destilação do diesel e a curva de destilação média dos metil ésteres obtidos dos óleos vegetais (Wenzel e Lammers, 1997).

A decomposição dos ésteres melhora o processo de combustão dos motores, pois no final da combustão a temperatura nos cilindros do motor diminui e como os produtos de decomposição dos ésteres permanecem na fase gasosa devido as suas baixas temperaturas de ebulição, a combustão continua. Com isso, o uso de metil ésteres como combustíveis alternativos proporcionam menores emissões de hidrocarbonetos em relação ao diesel, principalmente na redução dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos que são muito tóxicos.

Encinar *et al.* (1999) fizeram um estudo sobre a preparação e as propriedades do biodiesel obtido do óleo de *Cynara cardunculus* L. para que fosse usado em motores de combustão interna, sendo que a transesterificação do óleo foi realizada com metanol e diferentes catalisadores alcalinos. As propriedades como a densidade, a viscosidade,

o índice de cetano e o valor calorífico foram encontradas similares ao diesel. Entretanto, os pontos de névoa e de fluidez tiveram valores mais altos, apontando dificuldades na partida do motor em tempo frio e as temperaturas de combustão e de fulgor foram também mais altas, garantindo para o biodiesel maior segurança no transporte e armazenamento.

Rabelo (2001) estudou a obtenção do biodiesel a partir de óleo usado em fritura (BOUF) pela reação de transesterificação e seu desempenho nos motores a diesel, sendo utilizado puro ou em misturas com diesel ou com álcool etílico anidro ou com álcool etílico hidratado.

O BOUF e suas misturas com diesel e com os álcoois hidratado e anidro apresentaram aumento da potência e do torque do motor em relação ao combustível diesel, mesmo possuindo muitas vezes poder calorífico menor, isto se deve ao fato destas misturas possuírem grande quantidade de oxigênio. Variando a quantidade de álcool hidratado no BOUF, verificou-se que à medida que se aumentava a quantidade de álcool diminuía-se a potência e o torque do motor devido à presença da água contida no álcool, que fazia o poder calorífico da mistura decrescer. O BUOF mostrou-se miscível com diesel em todas as proporções e o seu uso como agente emulsificante em misturas de diesel e etanol anidro ou diesel e etanol hidratado também foi verificado, notando a contribuição significativa e positiva por parte do BOUF na miscibilidade destas misturas.

Lang *et al.* (2001) fizeram a preparação e caracterização de diferentes biodieseis. Os óleos vegetais selecionados foram transesterificados com metanol, etanol, 2-propanol ou butanol, obtendo vários tipos de ésteres, cujas composições foram determinadas por cromatografia líquida (HPLC). Algumas propriedades físicas e de combustão dos biodieseis foram determinadas e comparadas com as do diesel convencional. A densidade, a viscosidade, valor de iodo (que é dependente do óleo vegetal de origem), valor ácido e ponto de névoa, foram mais altos que para o diesel. O calor de combustão (que mede o

conteúdo de energia no combustível) e a volatilidade (medida por técnica termogravimétrica) apresentaram valores menores comparados ao diesel.

Altin *et al.* (2001) verificaram o potencial dos óleos vegetais e de seus ésteres como combustíveis alternativos em motor a diesel de injeção direta (DI) e examinaram suas emissões. Comparando os óleos vegetais com o diesel, eles apresentaram uma pequena quantidade de potência perdida e maiores emissões de partículas, porém a quantidade de NO<sub>2</sub> liberada foi menor, já os ésteres metil dos óleos vegetais proporcionaram um melhor desempenho e as emissões foram similares ao diesel.

Haas *et al.* (2001) verificaram o potencial uso do biodiesel obtido de uma solução saponificada de soja que mostrou uma comparável composição e idêntica funcionalidade ao biodiesel obtido do óleo de soja refinado mas com custo muito menor, como combustível no motor diesel.

Encinar *et al.* (2002) analisaram a transesterificação do óleo de *Cynara cardunculus* L. utilizando o etanol para produção do biodiesel. Verificou-se que a reação progrediu muito bem a temperatura ambiente, sendo este um fator importante para implementação deste processo em escala industrial.

Antolín *et al.* (2002) otimizaram a produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de girassol. Variáveis importantes como as condições de temperatura, proporções dos reagentes e métodos de purificação foram otimizadas pelo método de Taguchi (Taguchi, 1989), obtendo um biodiesel excelente para substituir os combustíveis fósseis.

Como se pode verificar, nenhum estudo envolvendo misturas de álcool / biodiesel foi encontrado. Os ésteres são somente utilizados diretamente no motor ou como aditivos no óleo diesel. A adição de etanol ao biodiesel seria também uma alternativa para diminuir ainda mais os poluentes emitidos pelo motor diesel.

Alguns estudos foram realizados para se comparar à quantidade de emissões poluentes eliminadas pelos motores a diesel quando utilizado como combustível o biodiesel e o óleo diesel. Wang *et al.* (2000),

verificaram as emissões de nove caminhões com os dois tipos de motores diesel sem alterações, abastecidos com óleo diesel e com uma mistura de biodiesel e diesel (B35 – 35% biodiesel e 65% diesel). Os caminhões contendo a mistura B35 emitiram óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) em quantidades que oscilaram de acordo com o tipo do motor mas as quantidades de material particulado, de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos foram menores em relação ao diesel, diferentemente do que se pode verificar pelo trabalho de Altin *et al.* (2001) na Página 47, que encontrou emissões similares ao diesel. Geralmente o biodiesel e suas misturas liberam menores quantidades de poluentes gasosos em relação ao diesel, pelo fato de possuírem um alto conteúdo de oxigênio.

O software desenvolvido por Durán *et al.* (2001) utilizando redes neurais para determinar as emissões de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) citado anteriormente na Página 20, foi utilizado também para determinar as emissões com o uso de ésteres metil de óleo de girassol, reproduzindo os dados experimentais com erro máximo de 20%.

Devido ao aumento de importância do biodiesel como combustível alternativo em muitos países, é absolutamente necessário estabilizar padrões para a descrição e qualidade do produto. Foi o que realizou Mittelbach (1996), dividindo os parâmetros selecionados e estabelecidos para definir a qualidade do biodiesel em dois grupos, um grupo com parâmetros gerais os quais são também usados para combustíveis baseados em óleos minerais e o outro grupo com parâmetros específicos que descrevem a composição química e a pureza dos ésteres metil de ácidos graxos.

Baseado na necessidade urgente da modificação do combustível usado no motor diesel para a redução de emissões gasosas e no potencial de combustíveis alternativos, particularmente, dos obtidos com a adição de etanol ao diesel, verifica-se a grande importância e relevância de estudos de miscibilidade para sistemas de etanol / diesel. Estudos de sistemas modelo compostos de etanol e constituintes do diesel poderão

ser muito úteis facilitando a identificação das variáveis importantes do processo e providenciando subsídios experimentais e teóricos que podem permitir a melhor compreensão da miscibilidade em sistema etanol / diesel.

Este trabalho, portanto, objetiva realizar estudos de miscibilidade dos componentes do diesel (hidrocarbonetos parafínicos, oleofínicos, naftênicos e aromáticos) e dos componentes do biodiesel (ésteres) com o etanol, através de curvas de equilíbrio líquido-líquido. A introdução de aditivos nas misturas de hidrocarbonetos e etanol será avaliada, para verificar as vantagens obtidas. Pretende-se produzir também um diesel sintético através de uma mistura com os diferentes tipos de hidrocarbonetos estudados.



## Capítulo 03- Materiais e Métodos

Apresenta-se a seguir o sistema experimental e os materiais utilizados para a obtenção das temperaturas de transição de fase de várias misturas de álcool com componentes do diesel e biodiesel, o objetivo principal deste estudo.

### 3.1 – Materiais

Vários reagentes químicos foram utilizados neste trabalho. O etanol (99,8% - em pureza), metanol (99,8% - em pureza), propanol (99,5% - em pureza) e isopropanol (99,7% - em pureza) foram adquiridos da Merck (EUA) e o butanol (99,4% - em pureza) foi obtido da Nuclear (Diadema, Brasil).

Dentre os componentes orgânicos escolhidos contidos no diesel estão os parafínicos (n-Decano 99+%; n-Dodecano 99%; n-Tetradecano 99%; n-Hexadecano 99%; Octadecano 99%) e os oleofínicos (1-Deceno 96%; 1-Tetradeceno 99%; 1-Octadeceno 97%), obtidos da Sigma-Aldrich (EUA), os naftênicos (Ciclohexano P.A.; Ciclohexeno 99%; 1,5-Ciclooctadieno 97%; Cicloheptatrieno 90%) da empresa Acros Organic (Pennsylvania, EUA), os aromáticos (o-Xileno 99%; m-Xileno 99+%; p-Xileno 99%; Cumeno 99%) da Acros Organic (Pennsylvania, EUA), e (Tolueno 99,5%) da Merck (EUA), além dos diaromáticos (Naftaleno P.A.) da Reagen (Brasil).

Os componentes do biodiesel são ésteres de ácidos graxos, sendo que os empregados neste trabalho foram o oleato de metila e o oleato de isobutila (Dhaymer's Indústria Química, localizada em Taboão da Serra, S.P., Brasil). Estes ésteres também foram usados como aditivos nas misturas de componentes do diesel com álcool, do mesmo modo que as seguintes substâncias: dodecilamina (98%) - Sigma-Aldrich (EUA), ácido

caprílico (99%) - BDH (Inglaterra), ácido oléico - Synth (EUA) e ácido esteárico - Lafan Química Fina (Jundiaí, Brasil).

### 3.2 – Método

As misturas etanol / hidrocarbonetos foram preparadas por pesagem em tubos de ensaio. Cada mistura era aquecida em banho de água para assegurar completa miscibilidade, sendo então resfriada a uma taxa de aproximadamente  $1^{\circ}/\text{min}$  com adição de pequenas quantidades de gelo picado de acordo com o sistema mostrado na Figura 15. Quando a temperatura chegava a um valor próximo de  $0^{\circ}\text{C}$  e não se obtinha separação de fase, o banho era trocado por etanol e a temperatura era diminuída com adição de pequenos pedaços de gelo seco para não provocar muita liberação de gases, de modo a dificultar a visualização. Agitadores magnéticos contidos no banho termostático e na amostra garantiam homogeneidade da temperatura. O equipamento projetado foi baseado na célula de vidro termostatizada descrita por Fabries *et al.* (1977), já que as medidas seriam realizadas a pressão atmosférica.

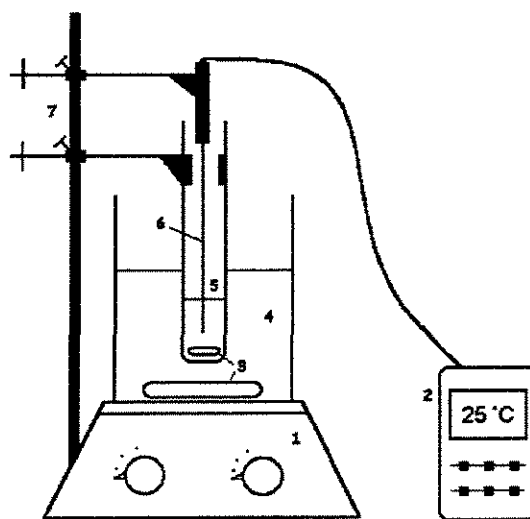


Fig. 15 – Sistema projetado para medir temperaturas de transição de fase: 1 – placa de aquecimento com agitação; 2 – indicador digital de temperatura; 3 – agitadores magnéticos; 4 – béquer contendo banho água / gelo; 5 – tubo de ensaio contendo a amostra; 6 – termopar; 7 – suportes.

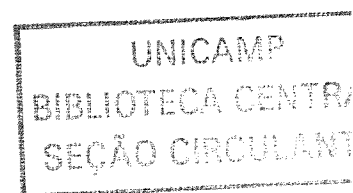
Temperaturas de separação de fases eram determinadas pelo primeiro sinal de turbidez, sendo que a temperaturas muito baixas, a visualização era dificultada por condensação no béquer, sendo este problema eliminado pela constante limpeza com algodão embebido com etanol. Algumas amostras foram mantidas na temperatura de turvação em um banho termostaticado por longos períodos para confirmação da ocorrência de separação de fase.

As determinações de temperatura de fase foram realizadas através de várias medidas, sendo que cada valor de temperatura relatado representa uma média de pelo menos dois experimentos independentes. As temperaturas obtidas foram reproduzíveis dentro de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Todos os experimentos foram realizados em uma pressão atmosférica média de 728 mm Hg conforme registrado no laboratório por um barômetro de mercúrio.

As mudanças de composição durante o aquecimento por vaporização da amostra foram consideradas insignificantes pois não foram observadas alterações nas temperaturas registradas para a mudança de fases com os respectivos processos de aquecimento e resfriamento das amostras nos ensaios realizados.

Nas Figuras 16 e 17 são mostradas fotos do sistema utilizado para medir as temperaturas de transição de fase das misturas estudadas.



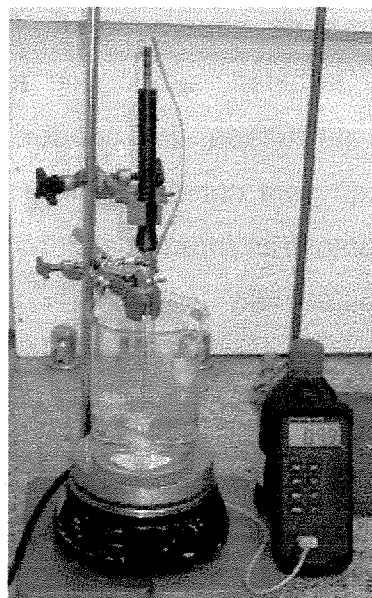


Fig. 16 – Foto do sistema projetado.



Fig. 17 – Foto do tubo de ensaio contido no banho água/gelo.

## Capítulo 04- Resultados e Discussões

A seguir são apresentados e discutidos alguns dos resultados experimentais obtidos neste trabalho. As tabelas completas dos dados medidos são apresentadas nos Anexos I ao XXIII.

### 4.1 – Verificação da Metodologia

Na Figura 18 são apresentadas comparações entre os dados de temperatura de transição para as misturas de etanol/dodecano, etanol/tetradecano e etanol/hexadecano obtidos por Dahlmann e Schneider (1989) e os valores experimentais obtidos neste trabalho utilizando a metodologia descrita anteriormente.

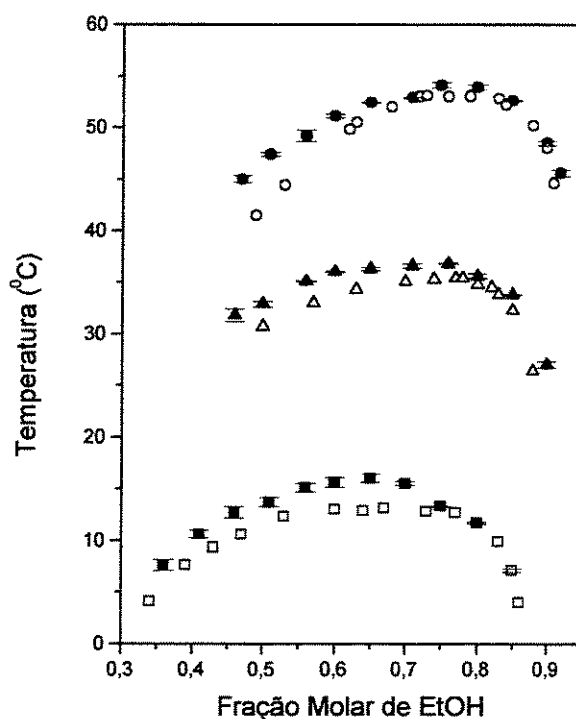


Fig. 18 – Verificação da metodologia: mistura etanol / dodecano - ■ este trabalho, □ Dahlmann e Schneider (1989); mistura etanol / tetradecano - ▲ este trabalho, △ Dahlmann e Schneider (1989); mistura etanol / hexadecano - ● este trabalho; ○ Dahlmann e Schneider (1989).

Observa-se que os dados medidos neste trabalho têm o mesmo comportamento qualitativo dos dados da literatura. Encontra-se também

uma boa concordância quantitativa para as temperaturas de separação de fases de misturas ricas em etanol. Há porém pequenas diferenças (maiores que as incertezas experimentais) nos valores de temperatura para as misturas ricas em hidrocarbonetos que pode ser atribuída às impurezas contidas nos hidrocarbonetos, pois a procedência dos hidrocarbonetos do trabalho de Dahlmann e Schneider (1989) é diferente da usada neste trabalho.

#### **4.2 – Misturas de etanol / hidrocarbonetos parafínicos**

Foram preparadas misturas de etanol com hidrocarbonetos parafínicos na faixa de C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub>, abrangendo a provável faixa destes hidrocarbonetos presentes no diesel. Testes experimentais foram realizados utilizando o equipamento projetado, observando visualmente a temperatura de transição de fase para cada mistura. Os valores experimentais das temperaturas de transição de fases obtidos para as misturas de etanol com hidrocarbonetos parafínicos na faixa de C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub> são apresentados na Figura 19 juntamente com os dados obtidos por Da Silva (2002) utilizando a mesma metodologia para uma mistura de etanol/óleo diesel. O óleo diesel utilizado por Da Silva (2002) foi obtido em 19 de Fevereiro de 2002 no Posto Jardim Europa na Rua José Paulino, 3082 em Paulínia-SP e apresentava densidade de 0,855 g/cm<sup>3</sup>, viscosidade entre 2,5 e 5,5 cSt e número de cetano igual a 42.

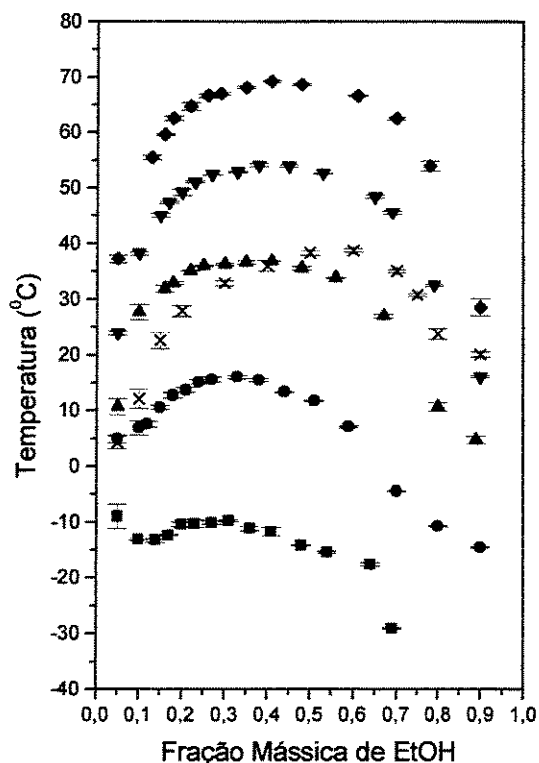


Fig. 19 – Temperaturas de separação de fases de misturas de hidrocarbonetos parafínicos e diesel com etanol: ■ decano; ● dodecano; ▲ tetradecano; ▼ hexadecano; ◆ octadecano; x diesel.

O formato das curvas obtidas está em concordância com os gráficos obtidos na literatura para sistemas contendo álcoois / hidrocarbonetos (French *et al.*, 1979; Hölscher *et al.*, 1986; Ott *et al.*, 1986; Higashiuchi *et al.*, 1987; Dahlmann e Schneider, 1989; Rubio *et al.*, 1998a, 1998 b; Martínez *et al.*, 2000).

Verifica-se a presença de uma temperatura superior de solução (UCST) em todos os sistemas atribuída principalmente às fortes pontes de hidrogênio no álcool a baixas temperaturas devido às intensas atrações entre as moléculas de álcool em preferência às interações das moléculas de álcool com o hidrocarboneto resultando na baixa solubilidade mútua e conseqüentemente a formação de sistema bifásico. A energia de Gibbs,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , será dada por um balanço entre as duas tendências opostas (entalpia e entropia), incluindo a mudança de concavidade

relacionada à separação de fases líquidas. À medida que a temperatura aumenta, as atrações entre as moléculas do álcool diminuem, aumentando a entalpia devido a maior quebra de ligações de hidrogênio, com isso a entropia também será maior pois as moléculas livres ganharão mais movimento translacional, com o quê haverá um maior favorecimento da mistura, a energia de Gibbs será menor, e com isso ocorrerá o aumento da solubilidade mútua até que em uma determinada temperatura, as forças de atração entre as moléculas de álcool tornam-se pequenas e os compostos ficam completamente miscíveis.

É importante apontar que não somente a diminuição da temperatura mas também a mudança da concavidade da curva da energia de Gibbs tem grande influência na diminuição da solubilidade da mistura. Como exemplo, observa-se a mistura de benzeno e etanol (Fig. 20), cujos valores de energia de Gibbs foram obtidos de Gmehling e Onken (1986).

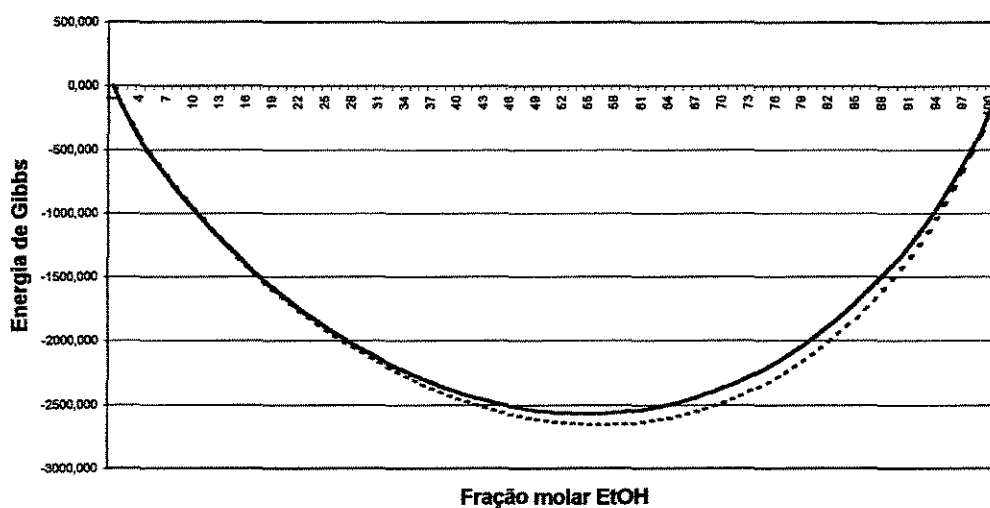


Fig. 20 – Curva de energia de Gibbs da mistura benzeno/etanol a diferentes temperaturas: — 25°C; — 35°C.

Verifica-se que com a diminuição da temperatura, há um pequeno decréscimo da energia de Gibbs, mas a concavidade da curva é afetada, acarretando portanto a separação de fase à temperatura mais baixa.



Para um mesmo álcool, o diagrama de fases depende do tamanho da molécula do hidrocarboneto, para hidrocarbonetos de mesma natureza (por exemplo, alcanos). Para moléculas maiores de hidrocarbonetos, ocorrerá maior quebra de ligações de hidrogênio, já que moléculas grandes se dissolvem no álcool, aumentando a entalpia de mistura. Vai ocorrer um aumento na entropia da mistura também, mas não irá compensar o aumento de entalpia, aumentando a energia de Gibbs, fazendo a mistura separar fases. Hsu e Clever (1975) verificaram um aumento da entalpia de mistura para sistemas álcool/hidrocarboneto quando o hidrocarboneto utilizado possuía cadeia maior.

Observa-se também que as temperaturas de separação de fases das misturas de etanol com diesel localizam-se entre as obtidas para as misturas de etanol com  $C_{12}H_{26}$  e etanol com  $C_{16}H_{34}$ , sendo mais próximas às obtidas para as misturas de etanol com tetradecano,  $C_{14}H_{30}$ , conferindo uma possível utilização deste hidrocarboneto como padrão de comparação para estudos de misturas etanol / diesel.

Entre as frações mássicas de 0 e 10% em etanol, verifica-se para a mistura contendo decano, uma mudança na forma da curva, um comportamento que pode ter sido atribuído a maior incerteza nas medidas conforme pode ser verificada pelo maior desvio padrão nos experimentos para sistemas nesta faixa de concentração.

Os valores de temperatura crítica superior da solução (UCST) das misturas binárias de etanol com hidrocarbonetos parafínicos obtidas experimentalmente foram correlacionados em função do número de carbono contido no hidrocarboneto ( $n$ ) através de um ajuste polinomial de segunda ordem, obtendo a seguinte expressão:

$$UCST = -187,60286 + 22,255n - 0,44464n^2.$$

A qualidade de ajuste pode ser conferida visualmente pela Figura 21.

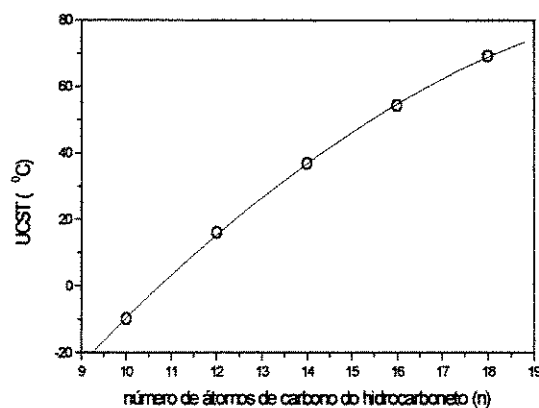


Fig. 21 – UCST das misturas de etanol / hidrocarbonetos parafínicos ( $C_{10} - C_{18}$ ) em função do número de átomos de carbono e o ajuste polinomial.

#### 4.2.1 – Misturas dos hidrocarbonetos parafínicos com diferentes álcoois

Para verificar a influência do tamanho da cadeia e da estrutura do álcool nas misturas com hidrocarbonetos, foi determinada a solubilidade de hidrocarbonetos parafínicos em metanol, propanol, isopropanol e butanol comparando-os com os valores de temperaturas obtidos nos sistemas contendo os mesmos hidrocarbonetos parafínicos e etanol. Os resultados estão apresentados nas Figuras 22 a 26.

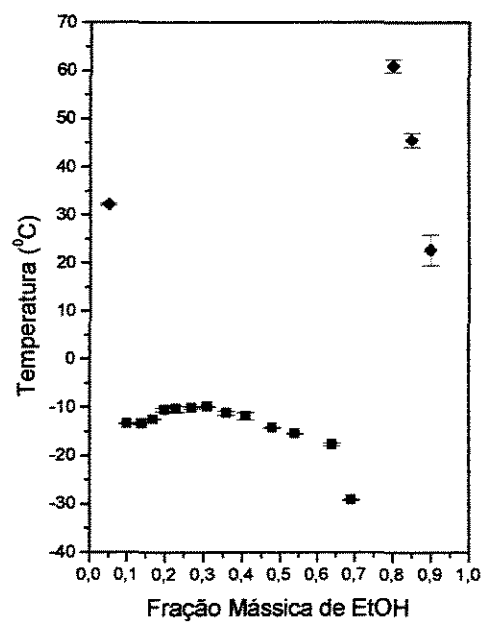


Fig. 22 - Mistura de álcoois com decano: ♦ metanol; ■ etanol.

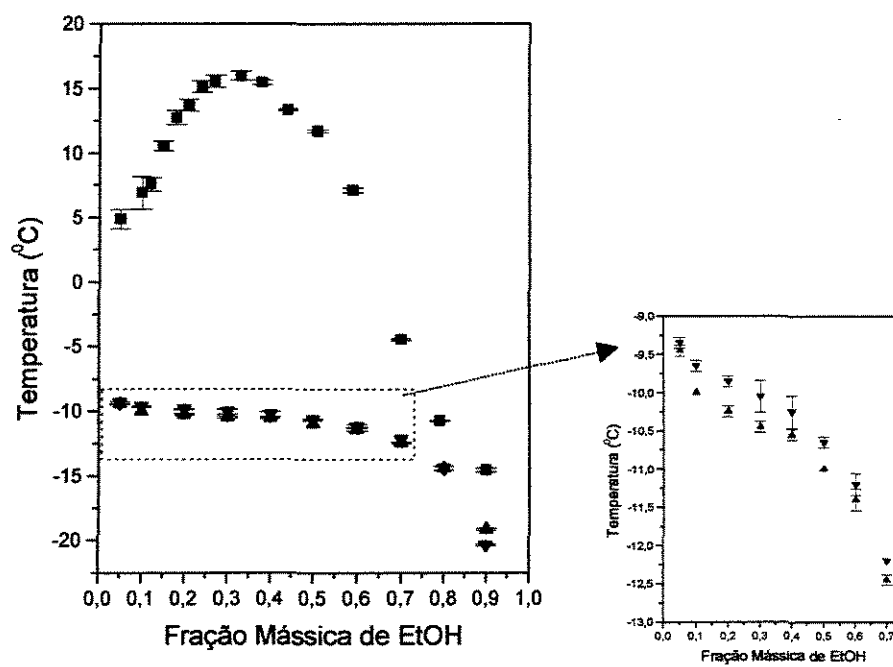


Fig. 23 - Mistura de álcoois com dodecano: ■ etanol; ▲ isopropanol; ▼ propanol.

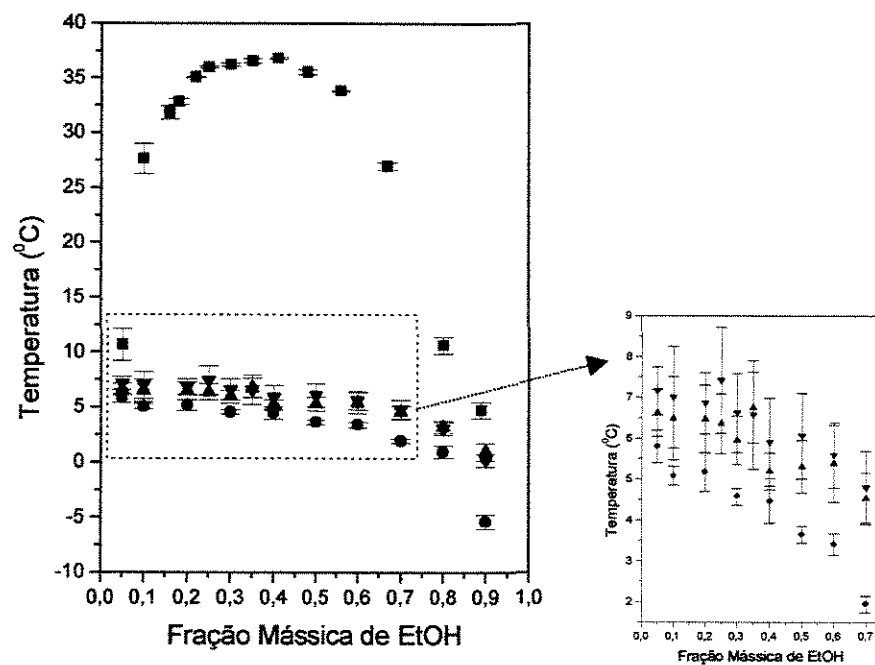


Fig. 24 - Mistura de álcoois com tetradecano: ■ etanol; ▲ isopropanol; ▼ propanol; ● butanol.

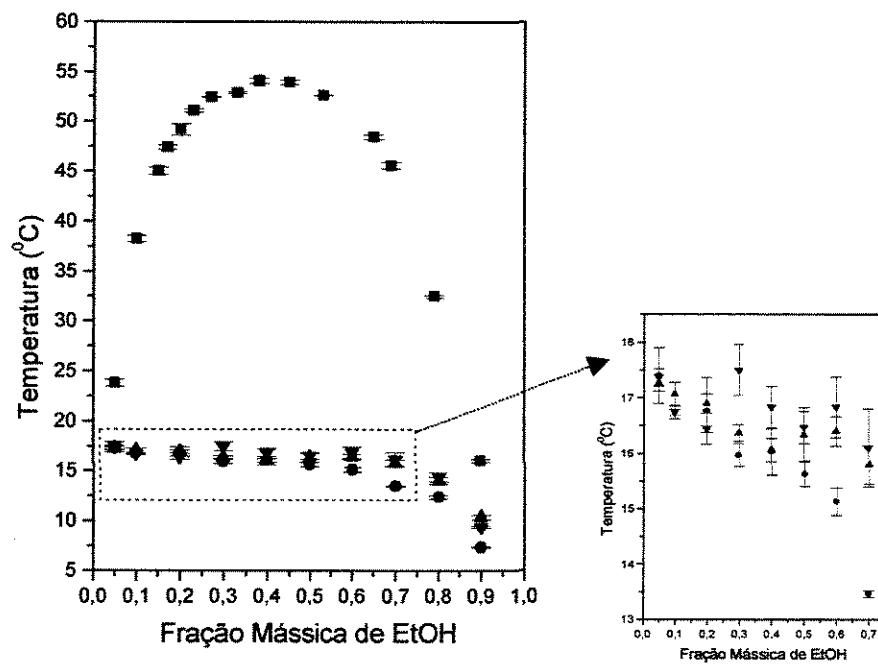


Fig. 25 - Mistura de álcoois com hexadecano: ■ etanol; ▲ isopropanol; ▼ propanol; ● butanol.

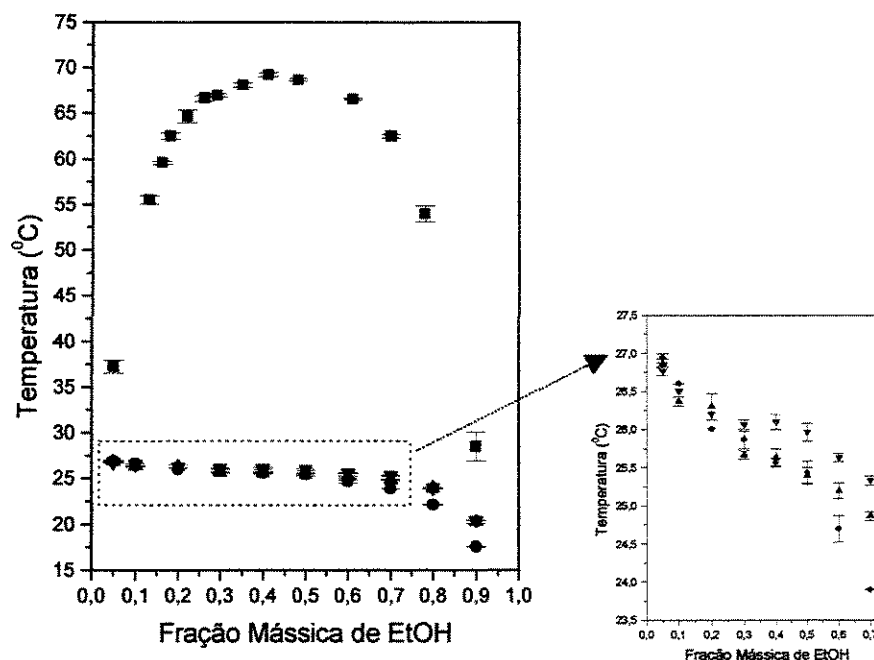


Fig. 26 - Mistura de álcoois com octadecano: ■ etanol; ▲ isopropanol; ▼ propanol; ● butanol.

Comparando os comportamentos de transição de fases das misturas de decano com metanol e decano com etanol (Fig. 22), observa-se que o metanol, por possuir moléculas menores que o etanol, apresenta maior força de atração entre suas moléculas (pontes de hidrogênio), dificultando a sua diluição e miscibilidade com decano, resultando em maiores temperaturas de mudança de fase. Neste caso as temperaturas são tão elevadas que não se conseguiu observá-las na faixa intermediária de composição por atingir a temperatura de ebulição do metanol sem que fosse observada a miscibilidade entre os componentes.

Das ampliações das Figuras 23 a 26, retiram-se três conclusões:

- observa-se que com o aumento do tamanho da cadeia do álcool, as forças de atração entre os álcoois são menos intensas, resultado em temperaturas de transição mais baixas;
- verifica-se que a estrutura da cadeia do álcool praticamente não interfere nas temperaturas de transição como pode ser notado nos

sistemas envolvendo propanol e isopropanol com os diversos hidrocarbonetos;

- a miscibilidade de propanol e butanol com um dado hidrocarboneto demonstrou valores de temperaturas de transição que diferem muito pouco entre si, isto indica que o tamanho da cadeia do álcool não influenciará muito nas temperaturas de transição de fases a partir de 3 átomos de carbono.

Apresenta-se na Figura 27 os valores obtidos por Da Silva (2002) utilizando o diesel com diferentes álcoois para efeito de comparação.

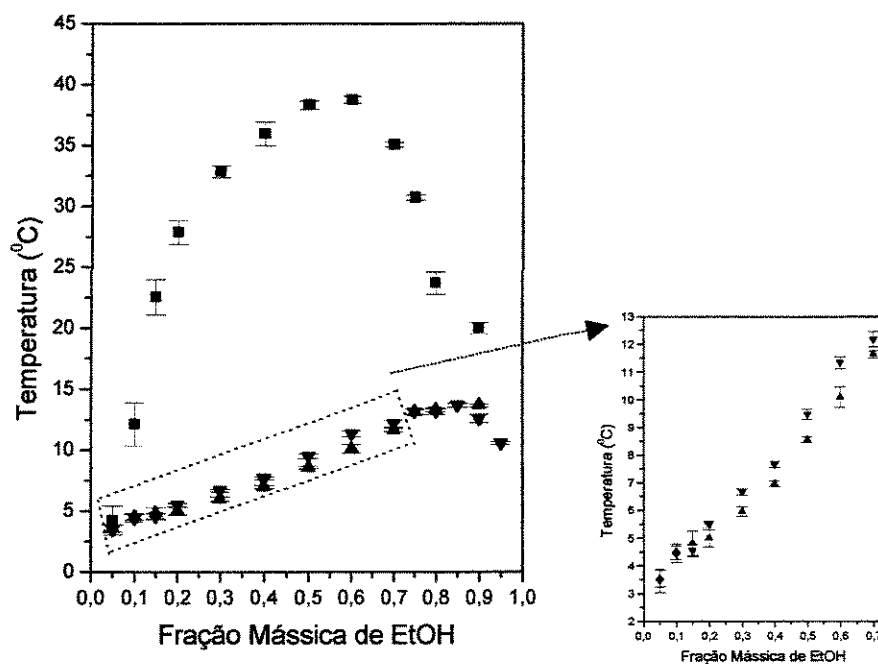


Fig. 27 - Mistura de álcoois com diesel: ■ etanol; ▲ isopropanol; ▼ propanol.

As misturas diesel / álcool, assemelham-se às misturas hidrocarboneto / álcool em relação à queda de temperatura de transição com o aumento do tamanho da cadeia do álcool e quanto à ausência de influência nos valores de temperatura de transição obtidos com a mudança da estrutura da cadeia do álcool, mas diferem no comportamento da curva nas frações ricas em álcool, como pode ser visto comparando as figuras 24 e 27, que apresentam temperaturas críticas

iniciais semelhantes mas ao longo da trajetória da curva nota-se um percurso contrário, devido ser o óleo diesel uma mistura de vários hidrocarbonetos tornando o sistema com características bem diferentes dos sistemas com compostos puros.

#### **4.2.2 – Aditivos nas misturas etanol / hidrocarbonetos parafínicos**

O efeito da introdução de aditivo em misturas de etanol e hidrocarbonetos foi verificado. Utilizaram-se ésteres de ácidos graxos, amina e ácidos carboxílicos como aditivos, pois foram os que forneceram os melhores resultados na diminuição da temperatura de transição nos experimentos realizados com a mistura etanol / diesel por Da Silva (2002).

##### **4.2.2.1– Efeito da quantidade de aditivo**

Como os dados de temperaturas de transição de fases no sistema etanol / diesel são próximos aos valores obtidos para as misturas de etanol / tetradecano, este hidrocarboneto foi escolhido como padrão de comparação para os estudos realizados na determinação dos efeitos de aditivos sobre a temperatura de transição de fases em sistemas envolvendo etanol e hidrocarbonetos.

O efeito de diferentes aditivos sobre a temperatura de transição de fases para a mistura de 20% p/p etanol em tetradecano é apresentado na Figura 28 em função da quantidade de cada aditivo. Para efeito de comparação, é apresentado na Figura 29 o comportamento de alguns aditivos em diferentes proporções na mistura de 20% p/p etanol em diesel realizado por Da Silva (2002).

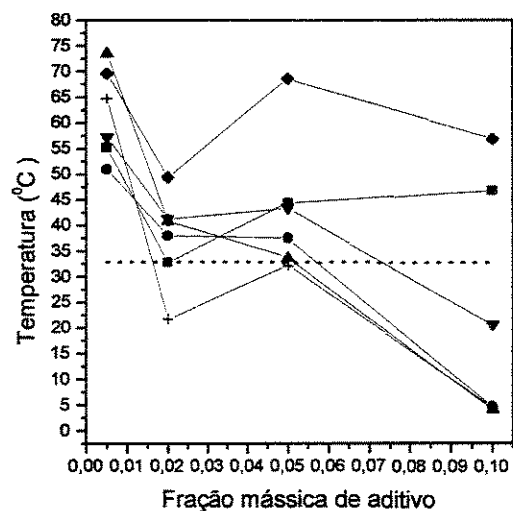


Fig. 28 – Comportamento dos aditivos em diferentes proporções em mistura de tetradecano e 20% p/p etanol: ■ oleato de metila; ● ácido caprílico; ▲ ácido oléico; ▼ ácido esteárico; ◆ oleato de isobutila; + dodecilamina; — sem aditivo.

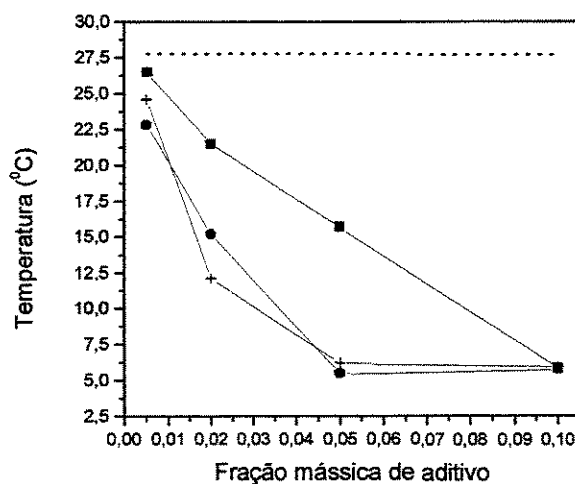


Fig. 29 – Comportamento dos aditivos em diferentes proporções em mistura de óleo diesel e 20% p/p etanol: ■ oleato de metila; ● ácido caprílico; + dodecilamina; — sem aditivo.

A maioria dos aditivos não aumentou a miscibilidade (verificada pela menor temperatura crítica da solução) da mistura de etanol / tetradecano, ao contrário da mistura com o diesel, onde todos os aditivos se mostraram eficientes. Isto se deve ao fato do diesel ser uma mistura complexa de hidrocarbonetos possuindo propriedades físico-químicas diferentes dos componentes puros. Apesar de que para alguns aditivos



como ácido caprílico, ácido oléico e dodecilamina ter efeito maior com quantidades maiores de aditivos, considerou-se a concentração de 2% p/p a mais adequada por razões econômicas (pouca quantidade utilizada) e por esta concentração já ter demonstrado uma queda brusca na temperatura de transição de fase tanto para tetradecano quanto para o diesel.

#### 4.2.2.2 – Efeito dos aditivos nas misturas etanol / hidrocarbonetos parafínicos

Utilizando a fração mássica de aditivo de 2% p/p, os efeitos dos diferentes aditivos sobre o comportamento de fases de misturas de etanol e hidrocarbonetos com frações mássicas de 20, 40, 60 e 80 % do etanol são apresentados nas Figuras 30 a 33. Dentre os hidrocarbonetos o decano não foi utilizado neste estudo pois suas temperaturas de transição de fases já se apresentam bem baixas.

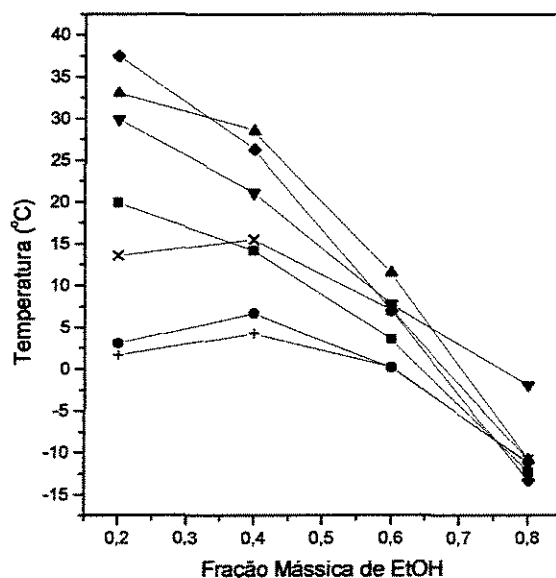


Fig. 30 - Dodecano com Etanol + 2% de aditivos: ■ oleato de metila; ● ácido caprílico; ▲ ácido oléico; ▼ ácido esteárico; ◆ oleato de isobutila; + dodecilamina; x sem aditivo.

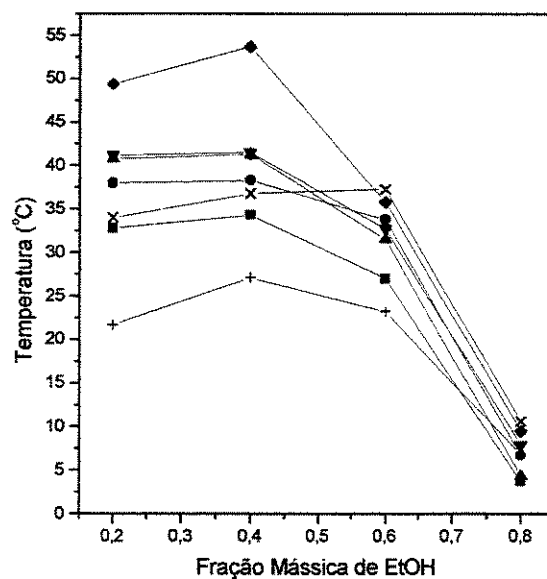


Fig. 31 - Tetradecano com Etanol + 2% de aditivos: ■ oleato de metila; ● ácido caprílico; ▲ ácido oléico; ▼ ácido esteárico; ◆ oleato de isobutila; + dodecilamina; x sem aditivo.

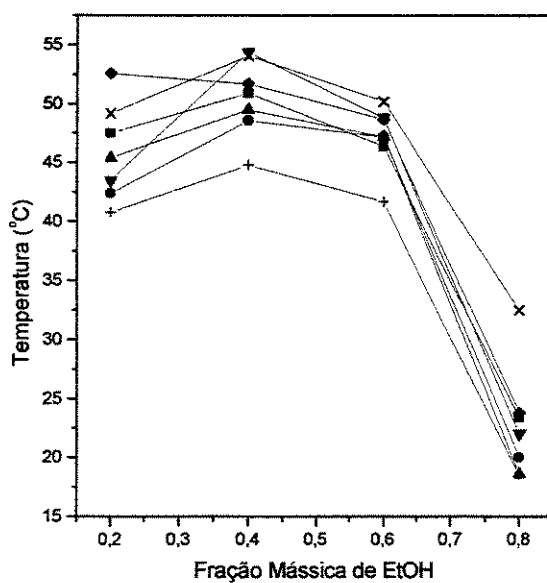


Fig. 32 - Hexadecano com Etanol + 2% de aditivos: ■ oleato de metila; ● ácido caprílico; ▲ ácido oléico; ▼ ácido esteárico; ◆ oleato de isobutila; + dodecilamina; x sem aditivo.

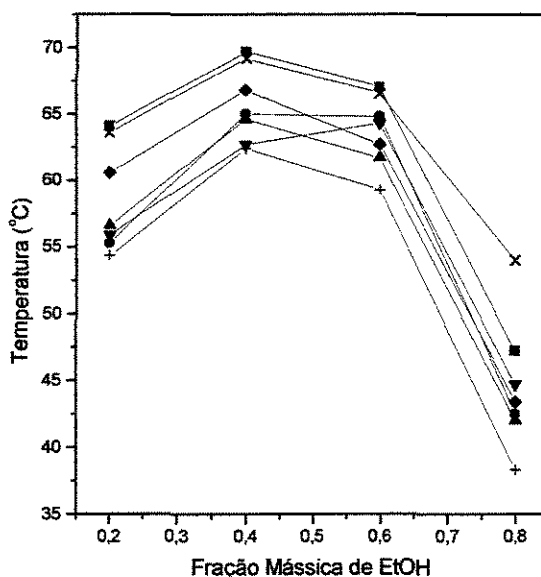


Fig. 33 - Octadecano com Etanol + 2% de aditivos: ■ oleato de metila; ● ácido caprílico; ▲ ácido oléico; ▼ ácido esteárico; ◆ oleato de isobutila; + dodecilamina; x sem aditivo.

Verifica-se que, em todos os gráficos mostrados acima, apesar do comportamento das curvas seguir o mesmo padrão, as curvas de cada aditivo mudavam de posição em relação à curva da mistura sem aditivo dependendo do hidrocarboneto usado na mistura com etanol, exceto para as misturas contendo dodecilamina, que em todos os testes mostraram temperaturas de transição de fases mais baixas, provando ser o melhor dos aditivos. Isto porque, se considerarmos a eletronegatividade dos átomos que fornecem a polaridade das moléculas dos aditivos em questão, podemos prever que a miscibilidade dos aditivos com o etanol vai decrescer na seguinte ordem: amina > ácido carboxílico > éster, pois quanto mais polar for a molécula do aditivo, mais ela irá interagir com o álcool, resultando numa maior variação de entropia no sistema, fazendo com que a intensidade das ligações entre os álcoois diminua, diluindo mais facilmente as moléculas de hidrocarbonetos na mistura, favorecendo UCST mais baixas.

Para aditivos de mesma função orgânica, quanto menor o tamanho da molécula mais miscível ela será com o álcool, pois sua interação é

facilitada; como exemplo, cita-se o ácido caprílico que é mais miscível em relação ao ácido esteárico, fornecendo temperaturas de transição menores.

As misturas de etanol com óleo diesel (Da Silva, 2002) apresentaram diminuição das temperaturas de transição de fases com todos os aditivos usados para todas as concentrações do álcool (Fig. 34), ao contrário do que mostra o comportamento com os hidrocarbonetos. Esta diferença possivelmente se deve à grande quantidade de compostos existentes no diesel e as possíveis interações entre os componentes e entre componentes e aditivos. Verifica-se que a dodecilamina é o melhor aditivo somente para misturas acima de 50% p/p de etanol, para as misturas etanol / diesel com pequena quantidade de álcool, o ácido esteárico é o aditivo que mais diminuiu a temperatura de transição de fases, contrariando a ordem de polaridade.

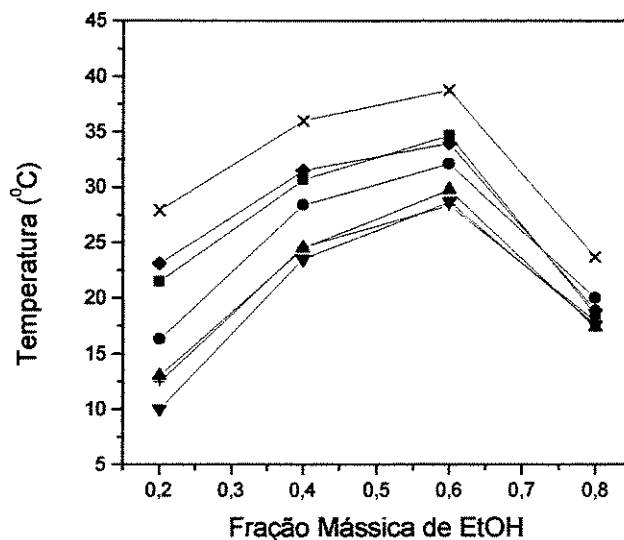


Fig. 34 - Diesel com Etanol + 2% de aditivos: ■ oleato de metila; ● ácido caprílico; ▲ ácido oléico; ▼ ácido esteárico; ◆ oleato de isobutila; + dodecilamina; x sem aditivo.

#### 4.3 – Misturas de etanol / hidrocarbonetos oleofínicos

Foram feitas misturas de etanol com alguns hidrocarbonetos oleofínicos, sendo os testes experimentais realizados utilizando o

equipamento projetado, de forma a obter visualmente os dados de temperatura de transição de fase para cada mistura. Os hidrocarbonetos oleofínicos escolhidos foram o deceno, o tetradeceno e o octadeceno.

Na Figura 35, apresentam-se as temperaturas de transição de fase obtidas para as misturas de etanol e hidrocarbonetos oleofínicos. Os comportamentos foram qualitativamente semelhantes aos obtidos para as misturas de etanol e hidrocarbonetos parafínicos (Página 57), a miscibilidade com etanol diminui para hidrocarbonetos de maior massa molecular (Fig. 35). A explicação para este comportamento é a mesma apresentada no caso de hidrocarbonetos parafínicos.

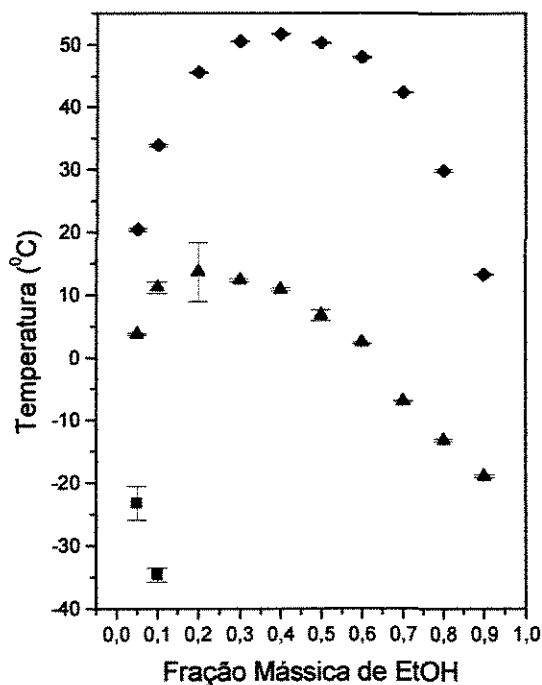


Fig. 35 – Misturas de hidrocarbonetos oleofínicos com etanol: ■ deceno; ▲ tetradeceno; ♦ octadeceno.

Na mistura etanol / deceno apenas em duas composições diferentes foi possível notar a temperatura de mudança de fase, para as demais frações, até a temperatura de  $-35^{\circ}\text{C}$  não foi notada nenhuma turvação na mistura.

Comparando as misturas de etanol com os hidrocarbonetos oleofínicos e os hidrocarbonetos parafínicos de mesmo número de

carbono (Fig. 36), verifica-se que a existência de uma insaturação na cadeia carbônica do hidrocarboneto faz com que a miscibilidade da mistura aumente, pois a dupla ligação existente é uma região de alta densidade eletrônica, bastante eletronegativa e sendo os átomos de hidrogênio do grupo OH do álcool muito positivos, eles são atraídos, ocorrendo formação de pontes de hidrogênio (O-H---C). Porém, em temperaturas mais baixas a ligação entre os grupos OH do álcool será mais favorecida (O-H---H), ocorrendo a separação de fases. Levitt e Perutz (1988), evidenciaram ligações de hidrogênio em hidrocarboneto com dupla ligação.

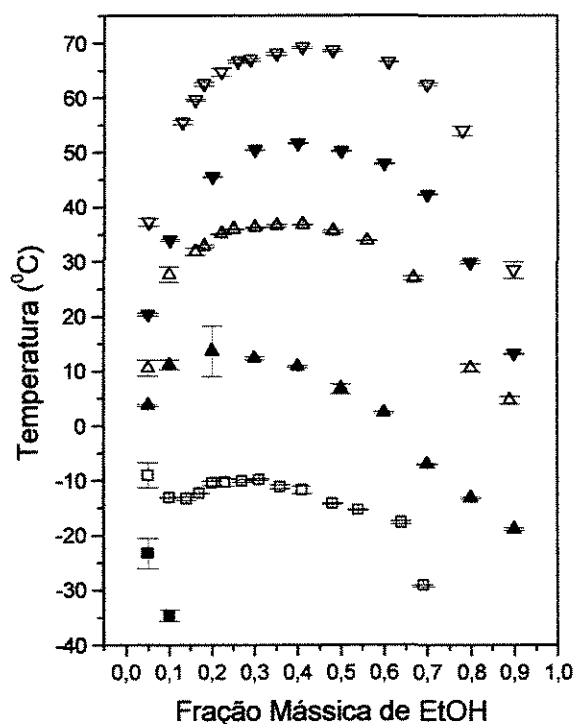


Fig. 36 – Temperaturas de separação de fases de misturas de hidrocarbonetos parafínicos e oleofínicos com etanol: ■ deceno; □ decano; ▲ tetradeceno; △tetradecano; ▼ octadeceno; ▽octadecano.

São apresentados na Figura 37 os valores de temperaturas dos componentes oleofínicos para compará-los com valores da mistura etanol

/ óleo diesel obtidos por Da Silva (2002) que utilizou a mesma metodologia.

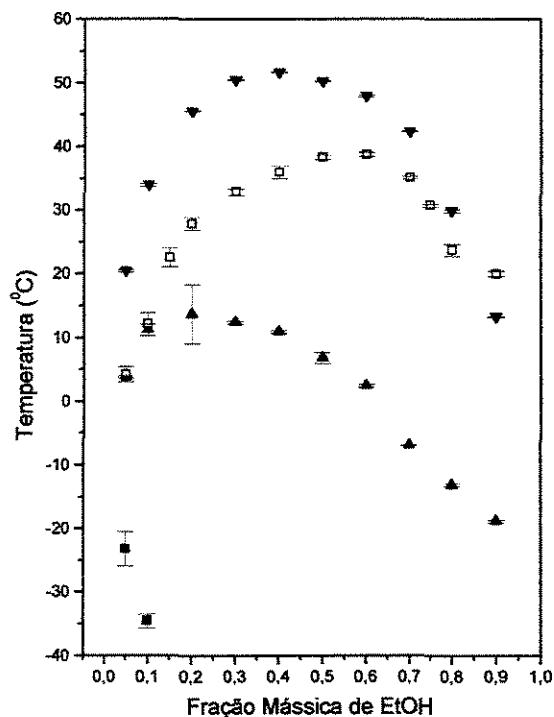


Fig. 37 – Temperaturas de separação de fases de misturas de hidrocarbonetos oleofínicos e diesel com etanol:

■ deceno; ▲ tetradeceno; ▼ octadeceno; □ diesel.

Verifica-se que a curva do diesel situa-se entre os valores das misturas contendo tetradeceno e octadeceno. Nas menores frações de etanol, a mistura com o diesel apresenta temperaturas de transição de fases que se assemelha aos valores obtidos com a mistura etanol / tetradeceno e nas frações altas de etanol, possui temperaturas similares às misturas etanol / octadeceno.

Comparando as misturas de etanol com hidrocarbonetos oleofínicos e hidrocarbonetos parafínicos da Figura 38 verifica-se que tanto o decréscimo do peso molecular das n-parafinas, por exemplo: octadecano para hexadecano ou tetradecano para dodecano (facilitando a dissolução no álcool), quanto a presença de uma insaturação na cadeia molecular do

hidrocarboneto, por exemplo: octadecano para octadeceno ou tetradecano para tetradeceno (apresentando uma região bastante eletronegativa que atrai os hidrogênios do grupo OH do álcool) fazem com que a miscibilidade do sistema aumente, pois os valores das temperaturas de transição de fase são praticamente os mesmos tanto para dodecano e tetradeceno quanto para hexadecano e octadeceno.

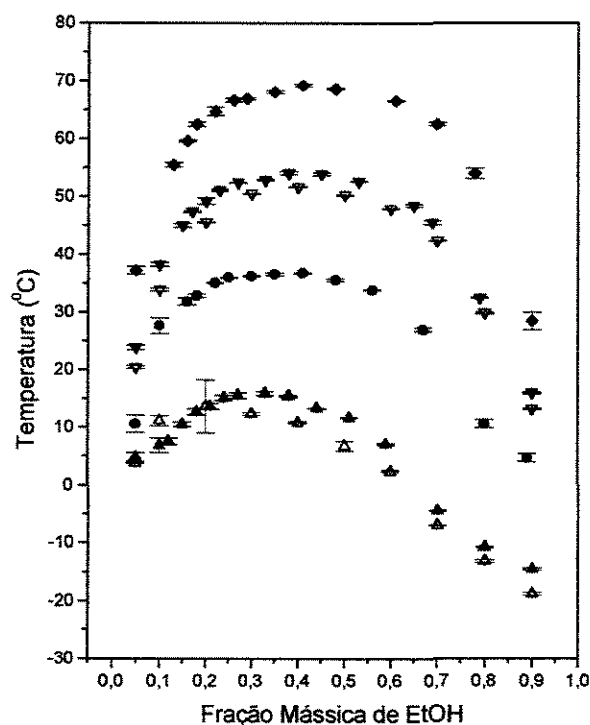


Fig. 38 – Temperaturas de separação de fases de misturas de hidrocarbonetos parafínicos e oleofínicos com etanol:  $\blacktriangle$  dodecano;  $\triangle$  tetradeceno;  $\bullet$  tetradecano;  $\blacktriangledown$  hexadecano;  $\triangledown$  octadeceno;  $\blacklozenge$  octadecano.

#### 4.4 – Misturas de etanol com hidrocarbonetos naftênicos e com hidrocarbonetos aromáticos

Os testes das misturas de etanol com os hidrocarbonetos naftênicos mostraram que 1,5-ciclooctadieno, cicloheptatrieno e ciclohexeno são miscíveis em etanol até  $-35^{\circ}\text{C}$ , a temperatura mínima em



nossa instalação para a realização de medidas. O comportamento de fases do sistema etanol / ciclohexano foi o único notado.

Os testes das misturas de etanol com os hidrocarbonetos aromáticos mostraram que a maioria fornece total solubilidade até  $-35^{\circ}\text{C}$  ou até solidificação da mistura, já que atingiu-se temperaturas mais baixas que a temperatura de fusão dos hidrocarbonetos. Utilizou-se o orto, meta e para-xileno, o cumeno e o tolueno, sendo que somente o orto-xileno e o para-xileno apresentaram pontos de imiscibilidade.

A grande diferença da miscibilidade de etanol com o-xileno, m-xileno e p-xileno se deve à posição do radical no anel aromático que faz com que os hidrocarbonetos possuam diferentes densidades eletrônicas. O hidrocarboneto com a maior densidade eletrônica, terá a região mais eletronegativa, atraindo mais os hidrogênios do grupo OH dos álcoois, sendo o mais miscível em etanol.

Os valores de temperatura de transição de fases das misturas de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos são apresentados na Figura 39 para compará-los com valores da mistura etanol / óleo diesel obtidos por Da Silva (2002) que utilizou a mesma metodologia.

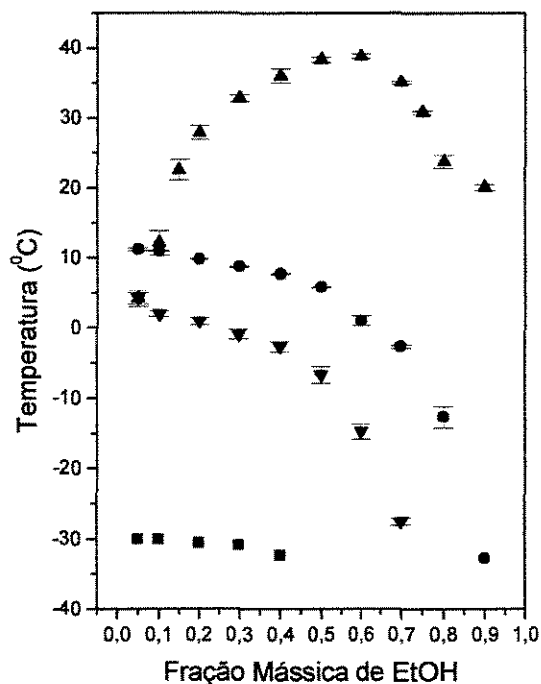


Fig. 39 – Temperaturas de separação de fases de misturas de hidrocarbonetos aromáticos, naftênicos e diesel com etanol: ■ o-xileno; ● p-xileno; ▼ ciclohexano; ▲ diesel.

Apesar dos hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos usados na análise possuírem de 6 a 8 carbonos na molécula, eles estão presentes no diesel, pois o óleo diesel é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que contém os diferentes tipos de moléculas de hidrocarbonetos incluindo compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos apresentaram temperaturas de transição de fases tão baixas, que poderão influenciar na miscibilidade das misturas etanol / diesel dependendo de seus teores no diesel. Com frações pequenas de álcool, até 10% p/p, verifica-se que os valores de temperaturas de transição de fases da mistura etanol / diesel nesta faixa de composição do álcool são próximos aos valores de temperatura das misturas de etanol / p-xileno e de etanol / ciclohexano.

## 4.5 – Diesel Sintético

Inspirado nas composições de óleo diesel relatadas na literatura (Briker *et al.*, 2001 b), misturas de diesel sintético foram formuladas e suas curvas de equilíbrio líquido-líquido quando misturadas com etanol foram obtidas e comparadas com as curvas obtidas por Da Silva (2002) para misturas de etanol com o diesel comercial.

### 4.5.1 – Misturas de diesel sintético com etanol

Verifica-se, na Tabela 07, a composição média dos componentes encontrados no diesel conforme relatado por Briker *et al.* (2001 b). Os componentes utilizados para a formulação do diesel sintético 1 foram escolhidos de acordo com o relatado nesta tabela. Na Figura 40, apresentam-se os valores de temperatura de transição de fases obtidos para este diesel sintético. A curva de equilíbrio líquido-líquido para esta mistura de hidrocarbonetos com etanol encontra-se bastante afastada da curva obtida para a mistura de etanol e diesel do trabalho de Da Silva (2002), portanto uma nova mistura de hidrocarbonetos, denominada diesel sintético 2 foi formulada e seu comportamento de equilíbrio líquido-líquido levantado e comparado ao sistema de etanol/diesel do trabalho do Da Silva (2002) na Figura 40.

Tabela 07 – Composição de combustíveis sintéticos

| Componentes   | Diesel sintético 1 | Diesel sintético 2 | Composição |
|---------------|--------------------|--------------------|------------|
| Parafínico    | Tetradecano        | Hexadecano         | 36,6%      |
| Naftênico     | Ciclohexano        | Ciclohexano        | 42,2%      |
| Monoaromático | o-Xileno           | p-Xileno           | 17,1%      |
| Diaromático   | Naftaleno          | Naftaleno          | 4,1%       |

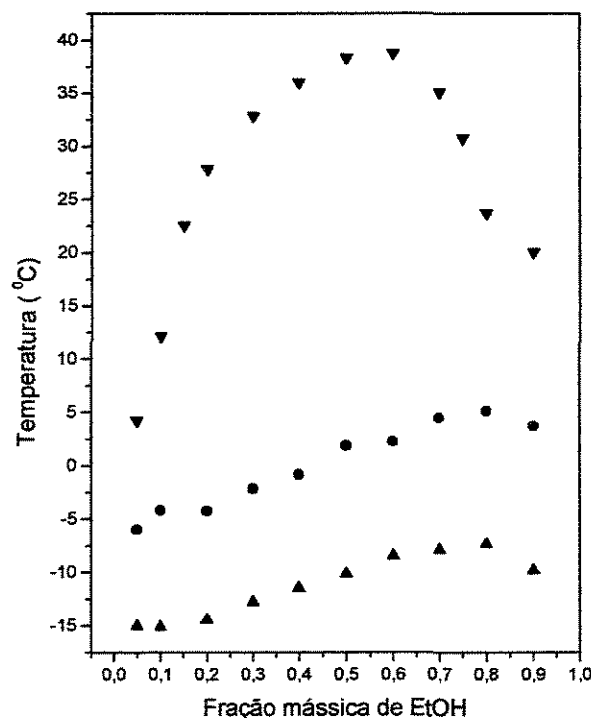


Fig.40 - Misturas de etanol e combustíveis: ▼ óleo diesel comercial; ▲ diesel sintético 1; • diesel sintético 2.

As temperaturas de transição de fases estão mais próximas, porém, ainda afastadas às obtidas com o diesel.

Com isso, decidiu-se a realização de um planejamento fatorial  $2^3$ , para formular diferentes misturas na tentativa de obter a composição que forneceria a curva de equilíbrio líquido-líquido mais próxima à obtida para o diesel. Com este planejamento, formularam-se oito diferentes tipos de combustíveis para em seguida misturá-los com diferentes proporções de etanol e comparar as curvas obtidas com a curva do diesel obtida por Da Silva (2002).

Foram feitas duas propostas dos constituintes destas misturas, conforme apresentado na Tabela 08. As composições de cada mistura foram inspiradas na proximidade das temperaturas de transição às obtidas para o óleo diesel.

Tabela 08 – Composição de novos combustíveis sintéticos

| <b>Componentes</b> | <b>Diesel sintético<br/>3</b> | <b>Diesel sintético<br/>4</b> | <b>1ª Composição</b> | <b>2ª Composição</b> |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| A - Parafínico     | Tetradecano                   | Hexadecano                    | 80% (+)              | 50% (-)              |
| B - Naftênico      | Ciclohexano                   | Ciclohexano                   | 15% (-)              | 35% (+)              |
| C - Aromático      | o-Xileno                      | p-Xileno                      | 05% (-)              | 15% (+)              |

Tabela 09 – Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup>

| <b>Ordem</b>  | <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b> |
|---------------|----------|----------|----------|
| Combustível 1 | -        | -        | -        |
| Combustível 2 | +        | -        | -        |
| Combustível 3 | -        | +        | -        |
| Combustível 4 | +        | +        | -        |
| Combustível 5 | -        | -        | +        |
| Combustível 6 | +        | -        | +        |
| Combustível 7 | -        | +        | +        |
| Combustível 8 | +        | +        | +        |

Cada um dos oito diferentes combustíveis para cada diesel sintético foi misturado com as seguintes percentagens de etanol: 20%, 40%, 60% e 80% p/p. Os comportamentos de fases foram comparados com os obtidos com o diesel comercial, sendo que os combustíveis 2 e 4 de ambos, diesel sintético 3 e 4, foram os que apresentaram comportamentos mais próximos ao diesel como pode ser visto na Figura 41.

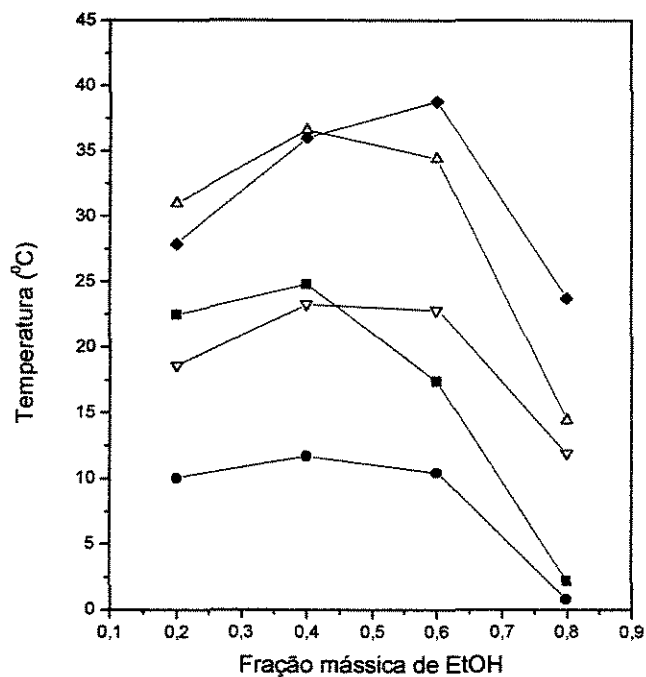


Fig.41 – Comportamento dos diferentes combustíveis misturados com etanol em comparação com a mistura diesel / etanol: ■ combustível 2 –diesel sint. 3; ● combustível 4 – diesel sint. 3; △combustível 2 – diesel sint. 4; ▽combustível 4 – diesel sint. 4; ◆diesel comercial.

Os melhores valores obtidos foram conseguidos com o diesel sintético 4, com a composição do combustível 2 (80% parafínicos, 15% oleofínicos e 5% aromáticos), conseguindo valores de temperaturas de transição bem próximos aos valores do diesel comercial.

#### 4.5.2 – Misturas de diesel sintético com etanol e aditivos

Com o melhor diesel sintético obtido (combustível 2 - diesel sintético 4) foram realizadas misturas com 20% p/p etanol com os 4 melhores aditivos verificados anteriormente, comparando os resultados com os obtidos para a mistura diesel com 20% p/p etanol com os mesmos aditivos obtidos por DaSilva (2002). Os aditivos utilizados foram: oleato de

metila (OM), ácido oléico (AO), dodecilamina (D) e ácido caprílico (AC). Os valores obtidos encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Comparação das temperaturas de transição de misturas diesel e diesel sintético com etanol e aditivos.

| Temperaturas (°C)           | Sem aditivo | 2%p/p OM | 2%p/p AO | 2%p/p D | 2%p/p AC |
|-----------------------------|-------------|----------|----------|---------|----------|
| Mistura diesel/etanol       | 27,90       | 21,50    | 13,00    | 12,50   | 16,30    |
| Mistura diesel sint./etanol | 30,97       | 52,13    | 42,40    | 41,00   | 45,43    |

Verifica-se que a adição de aditivos ao diesel sintético faz com que a temperatura de separação de fase aumente ao invés de diminuir, contrário ao obtido com o diesel. A mesma tendência foi observada em misturas de hidrocarbonetos puros, como dodecano e tetradecano, com etanol e aditivos. Já os hidrocarbonetos parafínicos com maior peso molecular, como é o caso do hexadecano que está presente em grande quantidade no diesel sintético, misturados com etanol e com aditivos, apresentam um decréscimo de temperatura. Portanto, a temperatura do diesel sintético será influenciada de acordo com os efeitos dos aditivos sobre os constituintes parafínicos, naftênico e aromático presentes no óleo diesel.

#### 4.6 – Misturas de etanol / ésteres

Sendo o biodiesel uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtido da reação de transesterificação de um triglicerídeo com um álcool, como o etanol por exemplo, um estudo de misturas com etanol e ésteres de ácidos graxos foi realizado para verificar se há alguma desvantagem se o biodiesel obtido da transesterificação contiver traços do álcool usado para sua obtenção. Foram feitas misturas de etanol com oleato de metila e oleato de isobutila (Fig. 42).

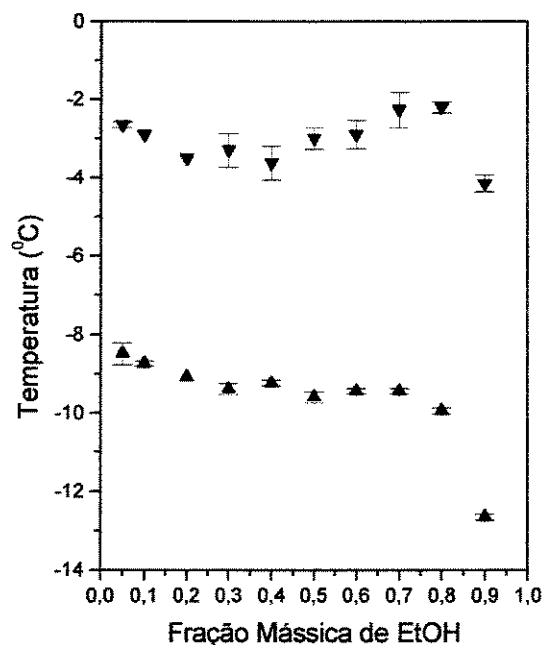


Fig. 42 – Misturas de ésteres com etanol: ▼ oleato de metila; ▲ oleato de isobutila.

Verificou-se que a presença de etanol em qualquer proporção em uma mistura com ésteres no biodiesel não causa separação de fase nas condições de uso no Brasil, pois as temperaturas de transição de fase obtidas foram muito baixas. Pelos estudos da literatura (Clark *et al.*, 1983; Freedman *et al.*, 1983; Wenzel e Lammers, 1997; Altin *et al.*, 2001), sabe-se que os ésteres não prejudicam o desempenho do motor a diesel pois produzem uma boa potência. Conclui-se, portanto, que o biodiesel é um combustível promissor, mesmo com uma certa quantidade de etanol em sua composição.



## **Capítulo 05 – Conclusões e Recomendações**

### **5.1 – Conclusões**

O sistema experimental projetado e o procedimento adotado apresentaram-se adequados pois forneceram valores experimentais de temperaturas de separação de fase em boa concordância qualitativa e quantitativa com os dados obtidos da literatura.

Dentre os hidrocarbonetos usados na mistura com etanol todos formaram sistemas que apresentaram temperaturas superiores da solução (UCST).

Verificou-se o aumento da miscibilidade dos sistemas de álcool/hidrocarboneto com a diminuição do peso molecular do hidrocarboneto parafínico ou oleofínico, aumento do peso molecular dos álcoois e existência de insaturação na cadeia carbônica de hidrocarboneto.

Diferenças na estrutura da cadeia do álcool não afetaram as temperaturas de transição assim como também não houve influência nas temperaturas medidas com o uso de álcoois com mais de 3 átomos de carbono.

Os aditivos diminuíram a temperatura de transição nas misturas etanol/diesel, mas interferiram muito pouco na miscibilidade quando foram adicionados às misturas etanol/hidrocarbonetos parafínicos.

Valores de temperaturas de transição bem próximos aos valores de temperaturas da mistura etanol / diesel comercial foram encontrados usando uma mistura de hidrocarbonetos denominada diesel sintético, mas o uso de aditivos na mistura deste novo combustível com etanol apresentou comportamento inverso ao da mistura etanol / óleo diesel.

A presença de etanol em qualquer proporção no biodiesel não causará separação de fase nas temperaturas ambientais no território brasileiro.

## **5.2 – Recomendações para trabalhos futuros**

A implementação de uma modelagem termodinâmica do comportamento de fases poderá contribuir para a predição do comportamento de misturas para as quais não se obtiveram dados experimentais. A modelagem apresentará um meio para o estudo, compreensão e predição do equilíbrio líquido-líquido em todas as misturas etanol /diesel, para todas as variações na composição de diesel.

A realização de um estudo mais abrangente de misturas de hidrocarbonetos para poder formular misturas que possam mimetizar o comportamento de diesel comercial contribuirá significativamente ao estudo e compreensão do comportamento de fases em misturas de diesel e etanol sem e com aditivos.

Verificar as vantagens econômicas e problemas que podem acarretar ao motor usando ao invés de etanol, o propanol, que mostrou temperaturas de transição de fases muito baixas com hidrocarbonetos parafínicos, sendo a troca do álcool uma alternativa à adição de aditivos.

Através de gráficos de UCST pela fração molar do sistema etanol/diesel, propor uma composição para o diesel sintético, podendo obter melhores resultados do que os obtidos só pela comparação com as temperaturas de transição de fases.

## Referências Bibliográficas

- AHOUISSOUSSI, N.B.C., WETZSTEIN, M.E. A comparative cost analysis of biodiesel, compressed natural gas, methanol, and diesel for transit bus systems – *Resource and Energy Economics* 20, p. 1-15, 1997.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS American Society of Chemistry vol. 05.01., p. 350, 1983.
- ALDERS, L. Liquid-liquid Extraction - Elsevier Publishing Company - Cap. 1 - Phase Equilibria, p. 3 – 31, 1955.
- ALTIN, R., ÇETINKAYA, S., YÜCESU, H.S. The potencial of using vegetable oil fuels as fuel for diesel – *Energy Conversion and Management* 42, p. 529-538, 2001.
- ANTOLÍN, G., TINAUT, F. V., BRICEÑO, Y., CASTAÑO, V., PÉREZ, C., RAMÍREZ, A.I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification - *Bioresource Technology* 83, p. 111 - 114, 2002.
- ARAI, Y., HIGASHIUCHI, H., SAKURAGI, Y. Correlation of LLE in 1-alkanol + n-alkane Binary Mixtures using the Modified Wilson Equation – *Fluid Phase Equilibria* 89, p. 187-196, 1993.
- ARMSTRONG, L. V., HARTMAN, J. B. The Diesel Engine – The Macmillan Company – Cap. 1 - General e Cap. 2 - Combustion, p. 1-131, 1959.
- ATKINS, P.W. Physical Chemistry – Oxford University Press – Cap. 6 - Physical Transformations of pure substances, Cap. 7 - The properties of simple mixtures, Cap. 8 - Phase diagrams e Cap. 9 - Chemical equilibrium, 5<sup>th</sup> edition, p. 183 - 310, 1994.
- BANSAL, V., KAPUR, G. S., SARPAL, A.S., KAGDIYAL, V., JAIN, S. K., SRIVASTAVA, S. P., BHATNAGAR, A.K. Estimation of Total Aromatics and Their Distribution as Mono and Global Di-Plus Aromatics in Diesel-Range Products by NMR Spectroscopy - *Energy & Fuels* 12, p. 1223 - 1227, 1998.

- BARRACHINA, J. L. P. Combustíveis Alternativos para seu Emprego em Motores Térmicos - <http://www.bio.htm> - Acesso em: Setembro / 2002.
- BLAZEK, A. Thermal Analysis - Van Nostrand Reinhold Company Ltd. - Cap. 3 – Differential Thermal Analysis, p. 152 - 156, 1972.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria - Editora da Unicamp - Cap. 3 – Como avaliar tudo ao mesmo tempo, p. 83 - 148, 2001.
- BLACK, S., DONALDSON, A.B. Some Observations on Operation of a Diesel Engine with Ethanol and Ethanol-Water Blends and Combustion Air Preheat - Proceedings of the Cental States, 1998
- BRIKER, Y., RING, Z., IACCHELLI, A., MCLEAN, N., FAIRBRIDGE, C., MALHORTA, R., COGGIOLA, M. A., YOUNG, S. E. Diesel Fuel Analysis by GC-FIMS: Normal Paraffins, Isoparaffins, and Cycloparaffins - Energy & Fuels 15, p. 996 - 1002, 2001 (a).
- BRIKER, Y., RING, Z., IACCHELLI, A., MCLEAN, N., RAHIMI, P. M., FAIRBRIDGE, C., MALHORTA, R., COGGIOLA, M. A., YOUNG, S. E. Diesel Fuel Analysis by GC-FIMS: Aromatics, n-Paraffins, and Isoparaffins - Energy & Fuels 15, p. 23 - 37, 2001 (b).
- CLARK, S. J., WAGNER, L., CHOROCK, M. D., PIENNAAR, P. G. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines - paper from the symposium - 1983.
- DA CRUZ, M. A. O óleo ecologicamente correto - Jornal da Unicamp - ano XV - nº 188, p. 5, 2 a 8 de Setembro de 2002.
- DAHLMANN, U., SCHNEIDER, G. M. (Liquid + liquid) phase equilibria and critical curves of (ethanol + dodecane or tetradecano or hexadecane or 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane) from 0.1 MPa to 120.0 MPa - J. Chem. Thermodynamics 21, p. 997-1004, 1989.

- DA SILVA, E. J., Tese de doutorado em andamento – Campinas: Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas – resultados experimentais obtidos em 2002.
- DE CARO, P. S., MOULOUGUI, Z., VAITILINGOM, G., BERGE, J. CH. Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines - Fuel 80, p. 565-574, 2001.
- DURÁN, A., DE LUCAS, A., CARMONA, M., BALLESTEROS, R. - Simulation of atmospheric PAH emissions from diesel engines - Chemosphere 44, p. 921 - 924, 2001.
- DYMOND, J. H. Vapour-liquid equilibria in alkan-1-ol + n-alkane mixtures (Technical Report) - Pure & Appl. Chem. Vol. 66, nº 3, p. 553 - 564, 1994.
- ELVERS, B., HAWKINS, S., SCHULZ, G. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – VCH – 5<sup>th</sup>, Vol. A16, p. 724 – 728, 1990.
- ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, RODRÍGUEZ, J. J., TEJEDOR, A.. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol - Energy Fuels 16, p. 443 - 450, 2002.
- ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, J. F., SABIO, E., RAMIRO, M. J. Preparation and properties of biodiesel from *Cynara cardunculus* L. oil - Ind. Engineering Chemical Res. 38, p. 2927 - 2931, 1999.
- FABRIES, J - F., GUSTIN, J - L., RENON, H. - Experimental Measurements of Phase Equilibrium Properties for Systems Containing n-Heptane, Benzene, n-Methylpyrrolidone, and Monoethanolamine. Representation by the NRTL Equation - Journal of Chemical and Engineering Data vol. 22, nº 3, 1977.
- FRANCIS, A.W Liquid-Liquid Equilibria - Interscience Publishers - Cap.1 – Introdução e Cap.2 – Sistemas Binários, p. 1-24, 1963.
- FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils - paper from the symposium - 1983.

- FRENCH, H.T., RICHARDS, A., STOKES, R.H Thermodynamics of the partially miscible system ethanol + hexadecane – J. Chem. Thermodynamics 11, p. 671 - 686, 1979.
- GARY, J. H., HANDWERK, G. E. - Petroleum Refining - Technology and Economics – Marcel Dekker, Inc. – Cap. 2 – Refinery Products, 3<sup>rd</sup> edition, p. 5 - 22, 1994.
- GERDES, K. R., SUPPES, G. J. Miscibility of Ethanol in Diesel Fuels - Ind. Eng. Chem. Res. 40, p. 949 - 956, 2001.
- GMEHLING, J., ONKEN U. Vapor-liquid equilibrium data collection - Chemistry data series – Dechema, v.I, part 2a, 1986.
- GOERING, C. E., FRY, B. Engine durability screening test of diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel - paper from the symposium - 1983.
- GOODRUM, J.W., EITEMAN, M.A. Physical Properties of Low Molecular Weight Triglycerides for the Development of Bio-Diesel Fuel Models – Biosource Technology 56, p. 55 - 60, 1996.
- GÜRÜ, M., KARAKAYA, U., ALTIPARMAK, D., ALICILAR, A. Improvement of Diesel fuel properties by using additives - ENERGY Conversion and Management 43, p. 1021 - 1025, 2002.
- HAAS, M.J., SCOTT, K.M., ALLEMAN, T.L., MCCORMICK, R.L. Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock – Energy & Fuels 15, p.1207 - 1212, 2001.
- HADDAD, S., WATSON, N. Principles and Performance in Diesel Engineering - Ellis Horwood Limited - Cap. 1 - Combustion and heat release in diesel engines, Cap. 2 - Fuels for Diesel Engines, p. 13 - 64, 1984.
- HIGASHIUCHI, H., SAKURAGI, Y., IWAI, Y., ARAI, Y., NAGATANI, M. Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems Containing Methanol and Hydrocarbons – Fluid Phase Equilibria 36, p. 35-47, 1987.

- HIGASHIUCHI, H., SAKURAGI, Y., IWAI, Y., ARAI, Y., NAGATANI, M.  
Measurement and correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Methanol -  
Alkane - Aromatic Compound Ternary Systems - Fluid Phase  
Equilibria 58, p. 147 - 157, 1990.
- HÖLSCHER, I. F., SCHNEIDER, G. M., OTT, J. B. Liquid-Liquid Phase  
Equilibria of Binary Mixtures of Methanol with Hexane, Nonane and  
Decane at Pressures up to 150 MPa - Fluid Phase Equilibria 27, p.  
153 - 169, 1986.
- HSU, K-Y., CLEVER, H. L. Enthalpy of mixing of some hydrocarbon-  
alcohol and hydrocarbon-nitroalkane mixtures at 25°C - Journal of  
Chemical and Engineering Data vol. 40, n° 3, p. 268-271, 1975.
- JOLY, A. B. Botânica – Introdução à Taxonomia Vegetal - Cia Edit.  
Nacional & EDUSP, p. 634, 1966.
- KARONIS, D., LOIS, E., STOURNAS, S., ZANNIKOS, F. Correlations of  
Exhaust Emissions from a Diesel Engine with Diesel Fuel Properties -  
Energy Fuels, 12 (2), p. 230 - 238, 1998.
- KISER, R.W., JOHNSON, G.D., SHETLAR, M.D. Solubilities of Various  
Hydrocarbons in Methanol – Journal of Chemical and Engineering  
Data vol.6, n° 3, p. 338-341, 1961.
- KRETSCHMER, C.B., WIEBE, R. Thermodynamics of Alcohol-  
Hydrocarbon Mixtures – The Journal of Chemical Physics vol. 22, n°  
10, p. 1697-1701, 1954.
- LANG, X., DALAI, A.K., BAKHSHI, N.N., REANEY, M.J., HERTZ, P.B.  
Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils–  
Biosource Technology 80, p. 53-62, 2001.
- LETCHER, T. M., NAICKER, P. K. Liquid-liquid equilibria for mixtures of  
water + an alkanol + a nitrile compound at T=298.15 K - Journal of  
Chemical Engineering Data 46, p. 1436 - 1441, 2001.

- LETCHER, T. M., SISWANA, P. M. Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25°C - Fluid Phase Equilibria 74, p. 203 - 217, 1992.
- LEVITT, M., PERUTZ, M. F. Aromatic rings act as hydrogen bond acceptors - Journal Molecular Biology 201, p. 751 - 754, 1988.
- LIPHARD, K. G., SCHNEIDER, G.M. Phase equilibria and critical phenomena in fluid mixtures of carbon dioxide + 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosane up to 423 K and 100 MPa – Journal Chemical Thermodynamics 7, p. 805 – 814, 1975.
- MA, F., HANNA, M.A., Biodiesel production: a review – Biosource Technology 70, p. 1-15, 1999.
- MARTÍNEZ, R., GONZALEZ, J. A., LA FUENTE, I. G., COBOS, J. C. Thermodynamic Properties of n-Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. XIV. Liquid-Liquid Equilibria of Systems Containing 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol and Selected Alkanes - Journal of Chemical Engineering Data 45, p. 1036 - 1039, 2000.
- MITTELBACH, M. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel - Biosource Technology 56, p. 7 - 11, 1996.
- NOGUCHI, N., TERAOKA, H., SAKATA, C. Performance Improvement by Control of Flow Rates and Diesel Injection Timing on Dual-Fuel Engine with Ethanol - Biosource Technology 56, p. 35 - 39, 1996.
- NOVÁK, J. P., MATOUS, J., PICK, J. Liquid-Liquid Equilibria Studies in Modern Thermodynamics 7 – Elsevier – Cap. II – Liquid-Liquid Equilibria in Binary Systems; Cap. III – Liquid-Liquid Equilibria in Ternary and Multi-component Systems, p. 68 – 74 e 123 – 137, 1987.
- NULL, H. R. Phase Equilibrium in Process Design - John Wiley & Sons, Inc. - Cap. 6 - Liquid-liquid equilibrium, p. 183 - 190, 1970.
- NWAFOR, O.M. I., RICE, G. Performance of Rapeseed Oil Blends in a Diesel Engine - Applied Energy vol. 54, n°4, p. 345 - 354, 1996.



- OTT, J. B., HÖLSCHER, I. F., SCHNEIDER, G. M. (Liquid + liquid) phase equilibria in (methanol + heptane) and (methanol + octane) at pressures from 0.1 to 150 MPa - J. Chem. Thermodynamics 18, p. 815-826, 1986.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria - Prentice-Hall Inc. - Cap. 4 - Intermolecular Forces and the Theory of Corresponding States, 2<sup>nd</sup> edition, p. 48 - 92, 1986.
- PRYDE, E. H. Vegetal Oils as Fuel Alternatives - paper from the symposium - 1983.
- QUEIROZ, J. A., TOMAZ, C. T., CABRAL, J. M. S. Hydrophobic interaction chromatography of proteins - Journal of Biotechnology 87, p. 143 - 159, 2001.
- RABELO, I. D. Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura. Curitiba: Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, 2001. Dissertação (Mestrado).
- RUBIO, M. A., GONZALEZ, J. A., LA FUENTE, I. G., COBOS, J. C. Thermodynamic Properties of n-Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. IX. Liquid-Liquid Equilibria of Systems Containing 2-Methoxyethanol or 2-Ethoxyethanol and Selected n-Alkanes - Journal of Chemical Engineering Data 43, p. 811 - 814, 1998 (a).
- RUBIO, M. A., GONZALEZ, J. A., LA FUENTE, I. G., COBOS, J. C. Thermodynamic properties of n-alkoxyethanols + organic solvents mixtures VIII. Liquid-liquid equilibria of systems containing 2-methoxyethanol and alkanes ( $C_6H_{12}$  and  $CH_3-(CH_2)_u-CH_3$ ,  $u = 3,4,6,8$ ) - Fluid Phase Equilibria 143, p. 111 - 123, 1998 (b).
- RYAN III, T. W., DODGE, L. G., CALLAHAN, T. J. The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines - paper from the symposium - 1983.

- SANDLER, S. I. Chemical and Engineering Thermodynamics – John Wiley & Sons, Inc. – Cap. 8.4 The solubility of a Liquid in a Liquid and Liquid-Liquid-Vapor Equilibrium, p. 443 - 460, 1989.
- SERDARÍ, A., LOIS, E., STOURNAS, S. Impact of esters of mono- and dicarboxylic acids on diesel fuel quality - Ind. Engineering Chemical Res. 38, p. 3543 - 3548, 1999.
- SKRZECZ, A. Critical evaluation of solubility data in binary systems formed by methanol with n-hydrocarbons – Thermochimica Acta 182, p. 123-131, 1991.
- SORENSEN, J. M., ARLT, W. Liquid-liquid equilibrium data collection - Binary Systems - Dechema - Chemistry Data Series vol. V, part 1, 1979.
- STRATTA, J. E. Biocombustíveis: los acietes vegetales como constituyentes principales del biodiesel , 2000 - <http://www.bcr.com.ar> - Acesso em: Setembro / 2002.
- SUPPES, G. J., GOFF, M., BURKHART, M. L., BOCKWINKEL, K. Multifunctional Diesel Fuel Additives from Triglycerides - Energy Fuels 15 (1), p. 151 - 157, 2001.
- SUPPES, G. J., RUI, Y., ROME, A.C., CHEN, Z. Cetane-Improver Analysis and Impact of Activation Energy on the Relative Performance of 2-Ethylhexyl Nitrate and Tetraethylene Glycol Dinitrate - Ind. Engineering Chemical Res. 36, p. 4397 - 4404, 1997.
- TAGUCHI, G. Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes – Asian Productivity Organization, 1989.
- TESTER, J. W., MODELL, M. Thermodynamics and Its Applications - Prentice Hall International Series , 3<sup>rd</sup>, 1996.
- VOUTSAS, E.C., KONTOGEORGIS, G.M., YAKOUMIS, I.V., TASSIOS, D.P. Correlation of liquid-liquid equilibria for alcohol/hydrocarbon mixtures using the CPA equation of state – Fluid Phase Equilibria 132, p. 61-75, 1997.

- VOUTSAS, E.C., YAKOUMIS, I.V., TASSIOS, D.P. Prediction of phase equilibria in water / alcohol / alkane systems – Fluid Phase Equilibria 158 - 160, p. 151 - 163, 1999.
- WAGNER, G., SANDLER, S. I. Liquid-Liquid Equilibria of Fuel Oxygenate + Water + Hydrocarbon Mixtures. 3. Effect of Temperature - Journal of Chemical Engineering Data 40, p. 1119 - 1123, 1995.
- WALAS, S.M. Phase Equilibria in Chemical Engineering - Butterworth Publishers - Cáp. 7 - Liquid-Liquid Equilibria, p. 343 – 394, 1984.
- WANG, . G., LYONS, D. W., CLARK, N. N., GAUTAM, M. Emissions from Nine Heavy Trucks Fueled by Diesel nad Biodiesel Blend without Engine Modification - Enviroment Science Technology 34, p. 933 - 939, 2000
- WENZEL, G., LAMMERS, P. S. Boiling Properties and Thermal Decomposition of Vegetable Oil Methyl Esters with Regard to their Fuel Suitability - Journal Agric. Food Chemistry 45, p. 4748 - 4752, 1997.
- WICKSON, E.J Monohydric Alcohols. - American Chemical Society - Cap. 4 - Ethanol: Manufacture and Applications, p. 47 – 54, 1981.
- YAGINUMA, R., MORIYA, S., SATO, Y., SAKO, T., KODAMA, D., TANAKA, H., KATO, M. Homogenizing Effect of Addition of Ethers to Immiscible Binary Fuels of Ethanol and Oil – Sekiyu Gakkaishi 42, p. 173-177, 1999.
- YUANWANG, D., MEILIN, Z., DONG, X., XIAOBEI, C. An analysis for effect of cetane number on exhaust emissions from engine with the neural network - Fuel 81, p. 1963 - 1970, 2002.
- ZIEJEWSKI, M., KAUFMAN, K. R. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion - paper from the symposium - 1983.

## **Lista de Sites**

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – Acesso em: Outubro/2002.

<http://www.anp.gov.br>

ECONOMY & ENERGY, nº 20 Maio/Junho 2000 – Acesso em: Janeiro/2003.

<http://www.ecen.com>

ECONOMY & ENERGY, nº 25 Março/Abril 2001 – Acesso em: Janeiro/2003.

<http://www.ecen.com>

GEOCITIES – Acesso em: Outubro/2002.

<http://geocities.yahoo.com.br/saladefisica7/funciona/diesel.htm>

J.B. CHEMICAL – Acesso em: Novembro/2003

<http://www.jbchemical.com/tp/seo/925.html>

PETROBRÁS S.A. – Acesso em: Setembro/2002.

<http://www.164.85.34.3/petronet/coseg/fichas/portugues/LX0037.htm>

**Anexo I** – Temperaturas de transição da mistura etanol / dodecano obtidas por Dahlmann e Schneider (1989), comparadas com os valores obtidos experimentalmente.

| Fração Molar de etanol (%) | Temperatura literatura (°C) | Temperatura experimental (°C) | Desvio Padrão experimental |
|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 0,34                       | 4,10                        |                               |                            |
| 0,36                       |                             | 7,60                          | 0,524                      |
| 0,39                       | 7,60                        |                               |                            |
| 0,41                       |                             | 10,60                         | 0,383                      |
| 0,43                       | 9,30                        |                               |                            |
| 0,46                       |                             | 12,70                         | 0,557                      |
| 0,47                       | 10,60                       |                               |                            |
| 0,51                       |                             | 13,70                         | 0,446                      |
| 0,53                       | 12,30                       |                               |                            |
| 0,56                       |                             | 15,10                         | 0,426                      |
| 0,60                       | 13,00                       | 15,60                         | 0,468                      |
| 0,64                       | 12,90                       |                               |                            |
| 0,65                       |                             | 16,00                         | 0,350                      |
| 0,67                       | 13,10                       |                               |                            |
| 0,70                       |                             | 15,50                         | 0,187                      |
| 0,73                       | 12,80                       |                               |                            |
| 0,75                       |                             | 13,30                         | 0,075                      |
| 0,77                       | 12,70                       |                               |                            |
| 0,80                       |                             | 11,70                         | 0,098                      |
| 0,83                       | 9,90                        |                               |                            |
| 0,85                       | 7,10                        | 7,10                          | 0,167                      |
| 0,86                       | 4,00                        |                               |                            |

**Anexo II** – Temperaturas de transição da mistura etanol / tetradecano obtidas por Dahlmann e Schneider (1989), comparadas com os valores obtidos experimentalmente.

| Fração Molar de etanol (%) | Temperatura literatura (°C) | Temperatura experimental (°C) | Desvio Padrão experimental |
|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 0,46                       |                             | 31,80                         | 0,625                      |
| 0,50                       | 30,70                       | 32,90                         | 0,274                      |
| 0,56                       |                             | 35,10                         | 0,075                      |
| 0,57                       | 33,00                       |                               |                            |
| 0,60                       |                             | 36,00                         | 0,075                      |
| 0,63                       | 34,30                       |                               |                            |
| 0,65                       |                             | 36,30                         | 0,138                      |
| 0,70                       | 35,10                       |                               |                            |
| 0,71                       |                             | 36,60                         | 0,214                      |
| 0,74                       | 35,30                       |                               |                            |
| 0,76                       |                             | 36,80                         | 0,075                      |
| 0,77                       | 35,40                       |                               |                            |
| 0,78                       | 35,40                       |                               |                            |
| 0,80                       | 34,80                       | 35,60                         | 0,225                      |
| 0,82                       | 34,50                       |                               |                            |
| 0,83                       | 33,80                       |                               |                            |
| 0,85                       | 32,30                       | 33,80                         | 0,041                      |
| 0,88                       | 26,40                       |                               |                            |
| 0,90                       |                             | 27,00                         | 0,333                      |

**Anexo III** – Temperaturas de transição da mistura etanol / hexadecano obtidas por Dahlmann e Schneider (1989), comparadas com os valores obtidos experimentalmente.

| <b>Fração Molar de etanol (%)</b> | <b>Temperatura literatura (°C)</b> | <b>Temperatura experimental (°C)</b> | <b>Desvio Padrão experimental</b> |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 0,47                              |                                    | 45,00                                | 0,333                             |
| 0,49                              | 41,50                              |                                      |                                   |
| 0,51                              |                                    | 47,40                                | 0,194                             |
| 0,53                              | 44,40                              |                                      |                                   |
| 0,56                              |                                    | 49,20                                | 0,571                             |
| 0,60                              |                                    | 51,10                                | 0,163                             |
| 0,62                              | 49,80                              |                                      |                                   |
| 0,63                              | 50,50                              |                                      |                                   |
| 0,65                              |                                    | 52,40                                | 0,052                             |
| 0,68                              | 52,00                              |                                      |                                   |
| 0,71                              |                                    | 52,90                                | 0,089                             |
| 0,72                              | 53,00                              |                                      |                                   |
| 0,73                              | 53,10                              |                                      |                                   |
| 0,75                              |                                    | 54,10                                | 0,286                             |
| 0,76                              | 53,00                              |                                      |                                   |
| 0,79                              | 53,00                              |                                      |                                   |
| 0,80                              |                                    | 53,90                                | 0,225                             |
| 0,83                              | 52,80                              |                                      |                                   |
| 0,84                              | 52,20                              |                                      |                                   |
| 0,85                              |                                    | 52,60                                | 0,052                             |
| 0,88                              | 50,20                              |                                      |                                   |
| 0,90                              | 48,00                              | 48,50                                | 0,217                             |
| 0,91                              | 44,60                              |                                      |                                   |
| 0,92                              |                                    | 45,60                                | 0,321                             |

**Anexo IV** – Temperaturas de transição da mistura etanol / hidrocarbonetos parafínicos.

| Fração<br>má. (%) de<br>etanol | Temp.(°C)<br>C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | Temp.(°C)<br>C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> | Temp.(°C)<br>C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> | Temp.(°C)<br>C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> | Temp.(°C)<br>C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> |
|--------------------------------|--|--|--|--|--|
| 0,05                           | -9,00  | 4,87   | 10,65  | 23,83  | 37,25  |
| 0,10                           | -13,10                                       | 6,90   | 27,65  | 38,23  |  |
| 0,13                           |  | 7,57   |  |  | 55,52  |
| 0,15                           | -13,28                                       | 10,55  | 31,83  | 45,03  | 59,62  |
| 0,18                           |  |  |  | 47,42  | 62,52  |
| 0,20                           | -12,38                                       | 12,73  | 32,85  | 49,22  |  |
| 0,22                           | -10,45                                       | 13,67  | 35,08  | 51,07  | 64,70  |
| 0,24                           |  |  |  |  |  |
| 0,25                           | -10,28                                       | 15,12  | 35,98  |  | 66,65  |
| 0,28                           | -10,08                                       | 15,55  | 36,25  | 52,43  | 66,97  |
| 0,33                           | -9,78  | 15,97  |  | 52,90  |  |
| 0,35                           |  |  | 36,58  |  | 68,10  |
| 0,38                           | -11,13                                       | 15,45  |  | 54,08  |  |
| 0,42                           | -11,73                                       |  | 36,78  |  | 69,23  |
| 0,45                           |  |  |  |  |  |
| 0,46                           |  | 13,32  | 35,57  | 53,93  | 68,63  |
| 0,50                           | -14,18                                       | 11,72  |  |  |  |
| 0,56                           | -15,38                                       |  | 33,82  | 52,63  |  |
| 0,61                           |  | 7,10   |  |  | 66,55  |
| 0,66                           | -17,63                                       |  |  | 48,45  |  |
| 0,70                           | -29,10                                       | -4,45  | 26,97  | 45,57  | 62,50  |
| 0,80                           |  | -10,75                                       | 10,63  | 32,47  | 54,00  |
| 0,90                           |  | -14,57                                       | 4,73   | 16,03  | 28,48  |



**Anexo V** – Temperaturas de transição da mistura etanol / diesel.

| <b>Fração mássica (%) de etanol</b> | <b>Temperatura (°C) Diesel</b> |
|-------------------------------------|--------------------------------|
| 0,05                                | 4,23                           |
| 0,10                                | 12,11                          |
| 0,15                                | 22,54                          |
| 0,20                                | 27,86                          |
| 0,30                                | 32,86                          |
| 0,40                                | 35,98                          |
| 0,50                                | 38,33                          |
| 0,60                                | 38,76                          |
| 0,70                                | 35,07                          |
| 0,75                                | 30,74                          |
| 0,80                                | 23,71                          |
| 0,90                                | 20,03                          |

**Anexo VI** – Temperaturas de transição da mistura de decano com diferentes álcoois.

| Fração más.(%)<br>de álcool | Temp.(°C) | Temp.(°C) |
|-----------------------------|-----------|-----------|
|                             | Metanol   | Etanol    |
| 0,05                        | 32,20     | -9,00     |
| 0,10                        |           | -13,10    |
| 0,15                        |           | -13,28    |
| 0,20                        |           | -12,38    |
| 0,22                        |           | -10,45    |
| 0,25                        |           | -10,28    |
| 0,28                        |           | -10,08    |
| 0,33                        |           | -9,78     |
| 0,38                        |           | -11,13    |
| 0,42                        |           | -11,73    |
| 0,50                        |           | -14,18    |
| 0,56                        |           | -15,38    |
| 0,66                        |           | -17,63    |
| 0,70                        |           | -29,10    |
| 0,80                        | 61,03     |           |
| 0,85                        | 45,57     |           |
| 0,90                        | 22,73     |           |

**Anexo VII** – Temperaturas de transição da mistura de dodecano com diferentes álcoois.

| <b>Fração más.(%)<br/>de álcool</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Etanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Propanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Isopropanol</b> |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 0,05                                | 4,87                        | -9,35                         | -9,45                            |
| 0,10                                | 6,90                        | -9,65                         | -10,00                           |
| 0,13                                | 7,57                        |                               |                                  |
| 0,15                                | 10,55                       |                               |                                  |
| 0,20                                | 12,73                       | -9,85                         | -10,25                           |
| 0,22                                | 13,67                       |                               |                                  |
| 0,25                                | 15,12                       |                               |                                  |
| 0,28                                | 15,55                       |                               |                                  |
| 0,30                                |                             | -10,05                        | -10,45                           |
| 0,33                                | 15,97                       |                               |                                  |
| 0,38                                | 15,45                       |                               |                                  |
| 0,40                                |                             | -10,25                        | -10,55                           |
| 0,46                                | 13,32                       |                               |                                  |
| 0,50                                | 11,72                       | -10,65                        | -11,00                           |
| 0,60                                |                             | -11,2                         | -11,4                            |
| 0,61                                | 7,10                        |                               |                                  |
| 0,70                                | -4,45                       | -12,20                        | -12,45                           |
| 0,80                                | -10,75                      | -14,40                        | -14,40                           |
| 0,90                                | -14,57                      | -20,35                        | -19,15                           |

**Anexo VIII – Temperaturas de transição da mistura de tetradecano com diferentes álcoois.**

| <b>Fração más.(%)<br/>de álcool</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Etanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Propanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Isopropanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Butanol</b> |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 0,05                                | 10,65                       | 7,15                          | 6,62                             | 5,80                         |
| 0,10                                | 27,65                       | 7,00                          | 6,48                             | 5,07                         |
| 0,15                                | 31,83                       |                               |                                  |                              |
| 0,20                                | 32,85                       | 6,85                          | 6,47                             | 5,17                         |
| 0,22                                | 35,08                       |                               |                                  |                              |
| 0,25                                | 35,98                       | 7,42                          | 6,35                             |                              |
| 0,28                                | 36,25                       | 5,95                          | 6,62                             | 4,57                         |
| 0,35                                | 36,58                       | 6,57                          | 6,75                             |                              |
| 0,40                                |                             | 5,90                          | 5,18                             | 4,47                         |
| 0,42                                | 36,78                       |                               |                                  |                              |
| 0,46                                | 35,57                       |                               |                                  |                              |
| 0,50                                |                             | 6,05                          | 5,30                             | 3,63                         |
| 0,56                                | 33,82                       |                               |                                  |                              |
| 0,60                                |                             | 5,58                          | 5,38                             | 3,40                         |
| 0,70                                | 26,97                       | 4,78                          | 4,53                             | 1,93                         |
| 0,80                                | 10,63                       | 3,08                          | 3,20                             | 0,93                         |
| 0,90                                | 4,73                        | 0,17                          | 0,93                             | -5,40                        |

**Anexo IX** – Temperaturas de transição da mistura de hexadecano com diferentes álcoois.

| <b>Fração más.(%)<br/>de álcool</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Etanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Propanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Isopropanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Butanol</b> |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 0,05                                | 23,83                       | 17,37                         | 17,27                            | 17,40                        |
| 0,10                                | 38,23                       | 16,73                         | 17,07                            | 16,73                        |
| 0,15                                | 45,03                       |                               |                                  |                              |
| 0,18                                | 47,42                       |                               |                                  |                              |
| 0,20                                | 49,22                       | 16,43                         | 16,90                            | 16,77                        |
| 0,22                                | 51,07                       |                               |                                  |                              |
| 0,28                                | 52,43                       |                               |                                  |                              |
| 0,30                                |                             | 17,50                         | 16,37                            | 15,97                        |
| 0,33                                | 52,90                       |                               |                                  |                              |
| 0,38                                | 54,08                       |                               |                                  |                              |
| 0,40                                |                             | 16,83                         | 16,07                            | 16,03                        |
| 0,46                                | 53,93                       |                               |                                  |                              |
| 0,50                                |                             | 16,47                         | 16,33                            | 15,63                        |
| 0,56                                | 52,63                       |                               |                                  |                              |
| 0,60                                |                             | 16,83                         | 16,40                            | 15,13                        |
| 0,66                                | 48,45                       |                               |                                  |                              |
| 0,70                                | 45,57                       | 16,10                         | 15,80                            | 13,47                        |
| 0,80                                | 32,47                       | 14,40                         | 14,03                            | 12,37                        |
| 0,90                                | 16,03                       | 9,40                          | 10,37                            | 7,35                         |

**Anexo X** – Temperaturas de transição da mistura de octadecano com diferentes álcoois.

| <b>Fração más.(%)<br/>de álcool</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Etanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Propanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Isopropanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Butanol</b> |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 0,05                                | 37,25                       | 26,77                         | 26,87                            | 26,93                        |
| 0,10                                |                             | 26,50                         | 26,37                            | 26,60                        |
| 0,13                                | 55,52                       |                               |                                  |                              |
| 0,15                                | 59,62                       |                               |                                  |                              |
| 0,18                                | 62,52                       |                               |                                  |                              |
| 0,20                                |                             | 26,20                         | 26,30                            | 26,00                        |
| 0,22                                | 64,70                       |                               |                                  |                              |
| 0,25                                | 66,65                       |                               |                                  |                              |
| 0,28                                | 66,97                       |                               |                                  |                              |
| 0,30                                |                             | 26,07                         | 25,67                            | 25,87                        |
| 0,35                                | 68,10                       |                               |                                  |                              |
| 0,40                                |                             | 26,10                         | 25,63                            | 25,57                        |
| 0,42                                | 69,23                       |                               |                                  |                              |
| 0,46                                | 68,63                       |                               |                                  |                              |
| 0,50                                |                             | 25,97                         | 25,40                            | 25,43                        |
| 0,60                                |                             | 25,63                         | 25,20                            | 24,70                        |
| 0,61                                | 66,55                       |                               |                                  |                              |
| 0,70                                | 62,50                       | 25,33                         | 24,87                            | 23,90                        |
| 0,80                                | 54,00                       | 24,00                         | 23,97                            | 22,17                        |
| 0,90                                | 28,48                       | 20,43                         | 20,27                            | 17,57                        |

**Anexo XI** – Temperaturas de transição da mistura de óleo diesel com diferentes álcoois.

| <b>Fração más.(%)<br/>de álcool</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Etanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Propanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>Isopropanol</b> |
|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| 0,05                                | 4,23                        | 3,47                          | 3,54                             |
| 0,10                                | 12,11                       | 4,43                          | 4,52                             |
| 0,15                                | 22,54                       | 4,55                          | 4,82                             |
| 0,20                                | 27,86                       | 5,49                          | 5,00                             |
| 0,30                                | 32,86                       | 6,67                          | 5,96                             |
| 0,40                                | 35,98                       | 7,67                          | 6,96                             |
| 0,50                                | 38,33                       | 9,47                          | 8,56                             |
| 0,60                                | 38,76                       | 11,34                         | 10,10                            |
| 0,70                                | 35,07                       | 12,18                         | 11,64                            |
| 0,75                                | 30,74                       | 13,14                         | 13,12                            |
| 0,80                                | 23,71                       | 13,17                         | 13,32                            |
| 0,85                                |                             | 13,67                         |                                  |
| 0,90                                | 20,03                       | 12,58                         | 13,68                            |
| 0,95                                |                             | 10,57                         |                                  |

**Anexo XII** – Comportamento dos aditivos em diferentes proporções em mistura de 20% p/p etanol com 80% p/p tetradecano.

| Proporção de aditivo adicionado | Oleato de metila | Ácido caprílico | Ácido oléico | Ácido esteárico | Oleato de isobutila | Dodecil-amina | Sem aditivo |
|---------------------------------|------------------|-----------------|--------------|-----------------|---------------------|---------------|-------------|
| 0,5% p/p                        | 55,17            | 50,93           | 73,47        | 57,20           | 69,60               | 64,73         | 32,85       |
| 2,0% p/p                        | 32,77            | 38,00           | 40,80        | 41,20           | 49,40               | 21,70         | 32,85       |
| 5,0% p/p                        | 44,43            | 37,53           | 33,80        | 43,43           | 68,63               | 32,27         | 32,85       |
| 10,0% p/p                       | 46,90            | 4,83            | 4,30         | 20,77           | 57,00               | 4,73          | 32,85       |

**Anexo XIII** – Comportamento dos aditivos em diferentes proporções em mistura de 20% p/p etanol com 80% p/p óleo diesel.

| Proporção de aditivo adicionado | Oleato de metila | Ácido caprílico | Dodecilamina | Sem aditivo |
|---------------------------------|------------------|-----------------|--------------|-------------|
| 0,5% p/p                        | 26,50            | 22,80           | 24,60        | 27,80       |
| 2,0% p/p                        | 21,50            | 15,20           | 12,10        | 27,80       |
| 5,0% p/p                        | 15,70            | 5,50            | 6,20         | 27,80       |
| 10,0% p/p                       | 5,90             | 5,80            | 6,00         | 27,80       |

**Anexo XIV** – Mistura dodecano / etanol com 2% p/p de aditivos.

| Proporção de etanol na mistura | Oleato de metila | Ácido octanóico | Ácido oléico | Ácido esteárico | Oleato de isobutila | Dodeci - lamina | Sem aditivo |
|--------------------------------|------------------|-----------------|--------------|-----------------|---------------------|-----------------|-------------|
| 20% p/p                        | 19,90            | 3,10            | 33,00        | 29,90           | 37,50               | 1,70            | 13,60       |
| 40% p/p                        | 14,20            | 6,70            | 28,50        | 21,10           | 26,30               | 4,30            | 15,50       |
| 60% p/p                        | 3,60             | 0,20            | 11,50        | 7,80            | 7,00                | 0,30            | 7,10        |
| 80% p/p                        | -12,30           | -11,10          | -10,80       | -1,90           | -13,30              | -11,20          | -10,80      |



**Anexo XV – Mistura tetradecano / etanol com 2% p/p de aditivos.**

| Proporção de etanol na mistura | Oleato de metila | Ácido octanó-ico | Ácido oléico | Ácido esteá-rico | Oleato de isobutila | Dodeci - lamina | Sem aditivo |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------|------------------|---------------------|-----------------|-------------|
| 20% p/p                        | 32,80            | 38,00            | 40,80        | 41,20            | 49,40               | 21,70           | 34,00       |
| 40% p/p                        | 34,30            | 38,30            | 41,30        | 41,50            | 53,70               | 27,10           | 36,80       |
| 60% p/p                        | 27,00            | 33,80            | 31,50        | 32,70            | 35,80               | 23,20           | 37,30       |
| 80% p/p                        | 3,70             | 6,70             | 4,30         | 7,90             | 9,50                | 6,80            | 10,60       |

**Anexo XVI – Mistura hexadecano / etanol com 2% p/p de aditivos.**

| Proporção de etanol na mistura | Oleato de metila | Ácido octanó-ico | Ácido oléico | Ácido esteá-rico | Oleato de isobutila | Dodeci - lamina | Sem aditivo |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------|------------------|---------------------|-----------------|-------------|
| 20% p/p                        | 47,50            | 42,40            | 45,40        | 43,50            | 52,60               | 40,80           | 49,20       |
| 40% p/p                        | 50,90            | 48,60            | 49,50        | 54,40            | 51,70               | 44,80           | 54,10       |
| 60% p/p                        | 46,40            | 47,20            | 47,20        | 48,80            | 48,70               | 41,70           | 50,20       |
| 80% p/p                        | 23,40            | 20,00            | 18,60        | 22,00            | 23,80               | 18,50           | 32,50       |

**Anexo XVII – Mistura octadecano / etanol com 2% p/p de aditivos.**

| Proporção de etanol na mistura | Oleato de metila | Ácido octanó-ico | Ácido oléico | Ácido esteá-rico | Oleato de isobutila | Dodeci - lamina | Sem aditivo |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------|------------------|---------------------|-----------------|-------------|
| 20% p/p                        | 64,10            | 55,30            | 56,60        | 55,90            | 60,60               | 54,40           | 63,60       |
| 40% p/p                        | 69,70            | 65,00            | 64,60        | 62,70            | 66,80               | 62,40           | 69,20       |
| 60% p/p                        | 67,10            | 64,80            | 61,70        | 64,30            | 62,70               | 59,30           | 66,60       |
| 80% p/p                        | 47,20            | 42,50            | 42,00        | 44,70            | 43,40               | 38,30           | 54,00       |

**Anexo XVIII – Mistura diesel / etanol com 2% p/p de aditivos.**

| Proporção de etanol na mistura | Oleato de metila | Ácido octanó-ico | Ácido oléico | Ácido esteá-rico | Oleato de isobutila | Dodeci - lamina | Sem aditivo |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------|------------------|---------------------|-----------------|-------------|
| 20% p/p                        | 21,50            | 16,30            | 13,00        | 10,00            | 23,10               | 12,50           | 27,90       |
| 40% p/p                        | 30,70            | 28,40            | 24,50        | 23,50            | 31,50               | 24,60           | 36,00       |
| 60% p/p                        | 34,70            | 32,10            | 29,80        | 28,70            | 34,00               | 28,40           | 38,80       |
| 80% p/p                        | 18,50            | 20,00            | 17,40        | 17,60            | 18,90               | 17,90           | 23,70       |

**Anexo XIX – Temperaturas de transição da mistura etanol / hidrocarbonetos oleofínicos.**

| Fração más.(%) de etanol | Temp.(°C)<br>$C_{10}H_{20}$ | Temp.(°C)<br>$C_{14}H_{28}$ | Temp.(°C)<br>$C_{18}H_{36}$ |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,05                     | -23,23                      | 3,80                        | 20,43                       |
| 0,10                     | -34,57                      | 11,20                       | 33,93                       |
| 0,20                     |                             | 13,67                       | 45,57                       |
| 0,30                     |                             | 12,37                       | 50,50                       |
| 0,40                     |                             | 10,87                       | 51,67                       |
| 0,50                     |                             | 6,77                        | 50,27                       |
| 0,60                     |                             | 2,40                        | 47,93                       |
| 0,70                     |                             | -6,95                       | 42,33                       |
| 0,80                     |                             | -13,15                      | 29,87                       |
| 0,90                     |                             | -18,85                      | 13,27                       |

**Anexo XX** – Temperaturas de transição da mistura etanol / hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos.

| Fração más.(%) de etanol | Temp.(°C) ciclohexano | Temp.(°C) orto-xileno | Temp.(°C) para-xileno |
|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0,05                     | 4,27                  | -30,10                | 11,20                 |
| 0,10                     | 2,00                  | -30,10                | 11,00                 |
| 0,20                     | 0,90                  | -30,60                | 9,80                  |
| 0,30                     | -0,84                 | -30,80                | 8,80                  |
| 0,40                     | -2,68                 | -32,40                | 7,70                  |
| 0,50                     | -6,72                 |                       | 5,80                  |
| 0,60                     | -14,78                |                       | 1,00                  |
| 0,70                     | -27,62                |                       | -2,60                 |
| 0,80                     |                       |                       | -12,70                |
| 0,90                     |                       |                       | -32,80                |

**Anexo XXI** – Temperaturas de transição da mistura etanol / diesel sintéticos.

| Fração más.(%) de etanol | Temp.(°C) diesel sint. 1 | Temp.(°C) diesel sint. 2 |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,05                     | -15,07                   | -6,00                    |
| 0,10                     | -15,13                   | -4,20                    |
| 0,20                     | -14,47                   | -4,25                    |
| 0,30                     | -12,80                   | -2,15                    |
| 0,40                     | -11,47                   | -0,85                    |
| 0,50                     | -10,20                   | 1,85                     |
| 0,60                     | -8,50                    | 2,25                     |
| 0,70                     | -7,87                    | 4,50                     |
| 0,80                     | -7,37                    | 5,10                     |
| 0,90                     | -9,80                    | 3,70                     |

**Anexo XXII – Temperaturas de transição da mistura etanol / diesel sintéticos de diferentes composições.**

| <b>Fração más.(%) de etanol</b> | <b>Combustível 2 – diesel sint. 3</b> | <b>Combustível 4 – diesel sint. 3</b> | <b>Combustível 2 – diesel sint. 4</b> | <b>Combustível 4 – diesel sint. 4</b> | <b>Óleo diesel comercial</b> |
|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| 0,20                            | 22,47                                 | 10,00                                 | 30,97                                 | 18,50                                 | 27,86                        |
| 0,40                            | 24,77                                 | 11,67                                 | 36,57                                 | 23,23                                 | 35,98                        |
| 0,60                            | 17,37                                 | 10,43                                 | 34,40                                 | 22,80                                 | 38,76                        |
| 0,80                            | 2,20                                  | 0,77                                  | 14,43                                 | 11,90                                 | 23,71                        |

**Anexo XXIII – Temperaturas de transição da mistura etanol / ésteres.**

| <b>Fração más.(%) de etanol</b> | <b>Temp.(°C)<br/>oleato de metila</b> | <b>Temp.(°C)<br/>oleato de isobutila</b> |
|---------------------------------|---------------------------------------|--|
| 0,05                            | -2,65                                 | -8,50                                    |
| 0,10                            | -2,90                                 | -8,75                                    |
| 0,20                            | -3,50                                 | -9,10                                    |
| 0,30                            | -3,30                                 | -9,40                                    |
| 0,40                            | -3,63                                 | -9,25                                    |
| 0,50                            | -3,00                                 | -9,60                                    |
| 0,60                            | -2,90                                 | -9,45                                    |
| 0,70                            | -2,27                                 | -9,45                                    |
| 0,80                            | -2,20                                 | -9,95                                    |
| 0,90                            | -4,15                                 | -12,65                                   |

## **Apêndice : Motor diesel**

Em 1885, o engenheiro alemão Daimler construiu o primeiro motor de combustão interna capaz de mover um veículo com razoáveis condições de segurança e economia, mas em 1894, outro engenheiro alemão, Rudolf Diesel, simplificou o princípio de funcionamento do motor a explosão, nascendo assim o motor diesel. O motor diesel, também chamado de motor de combustão interna, é dito de "ignição por compressão", o que quer dizer que a mistura combustível é inflamada quando uma nuvem de óleo é injetada pela bomba de alta pressão no ar quente contido no cilindro. O aquecimento do ar é devido à compressão praticamente adiabática (sem troca de calor com o exterior) efetuada pelo pistão do motor, ao contrário do motor a gasolina (ciclo Otto) em que a ignição é desencadeada pela centelha que salta entre os eletrodos da vela de ignição. Esta diferença, entre os modos de inflamar a carga, impõe características físico-químicas distintas aos combustíveis usados em um e outro desses motores.

Na prática, o motor a gasolina tem uma limitada taxa de compressão por causa da tendência do combustível detonar, explodir. O motor a diesel tem somente mínimas limitações, permitindo taxas de compressão muito mais altas para serem usadas. Desta maneira, os motores a diesel geralmente possuem eficiência térmica muito mais elevada que a dos motores a gasolina e por causa do seu rendimento, tempo de vida útil, segurança de funcionamento e baixo custo de manutenção são empregados principalmente em instalações industriais e em veículos pesados, como locomotivas, grandes caminhões e navios.

Os tipos básicos de motores a diesel são os de quatro ou dois ciclos, com ação única ou dupla, sendo utilizado um ou mais cilindros. Na área automotiva os tipos de motores mais comuns são os que usam 4 ou 6 cilindros em linha e trabalham com o princípio de quatro-ciclos (Haddad e Watson, 1984).

## **Ciclo de um motor diesel**

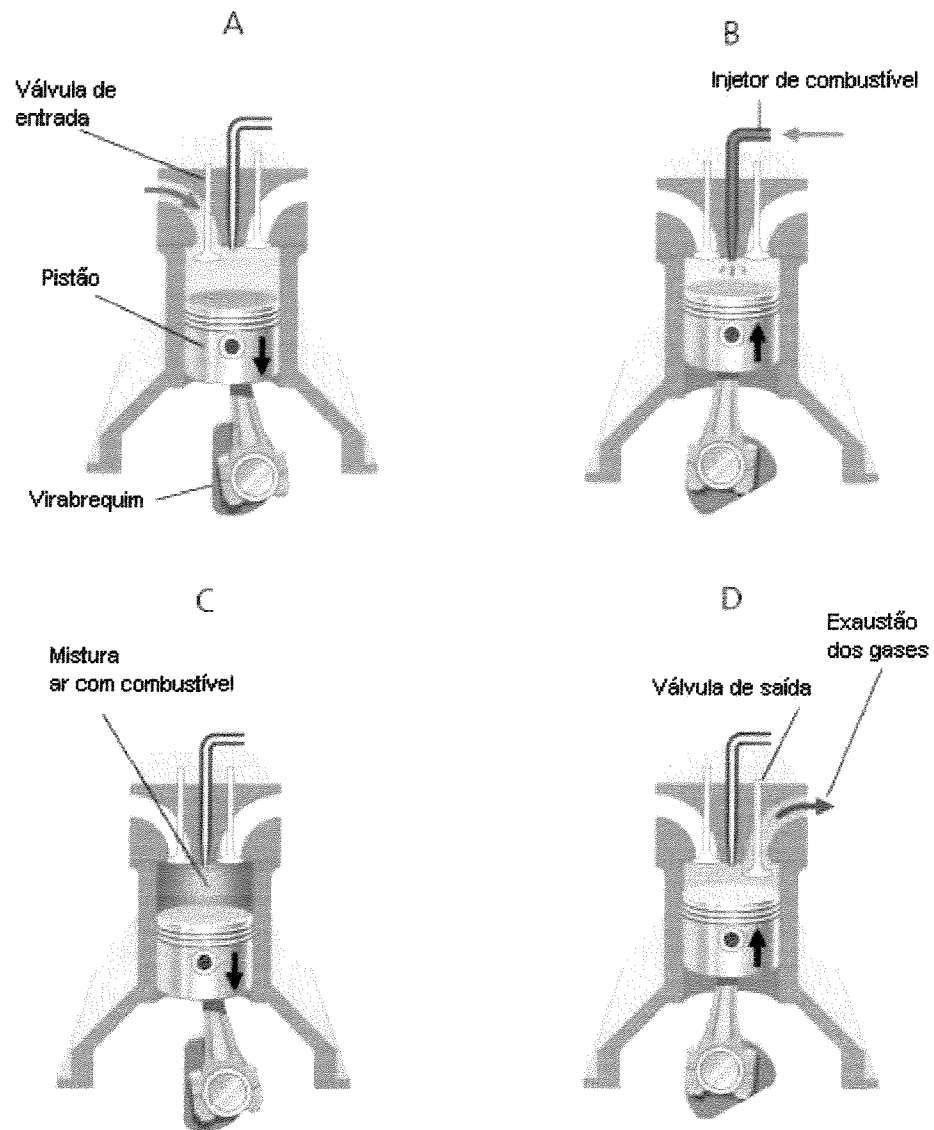
É descrito e ilustrado a seguir um motor a diesel de quatro-ciclos, que é um dos mais utilizados na indústria automotiva (Armstrong e Hartman, 1959; Haddad e Watson, 1984; site: Geocities - <http://geocities.yahoo.com.br/saladefisica7/funciona/diesel.htm>).

No primeiro estágio do ciclo de combustão (A), chamado indução, o ar é aspirado para o interior do cilindro, penetrando nele através da válvula de entrada, enquanto o pistão vai aumentando o volume do cilindro.

Durante o segundo estágio (B), a compressão, com a válvula de entrada e de escape fechadas o pistão sobe, quase atingindo a posição de mínimo volume, e comprime o ar dentro do cilindro, em proporção muito mais elevada do que num motor a gasolina comum, aumentando a temperatura do ar.

Na ignição (C), o combustível é injetado no ar comprimido a alta temperatura, entrando em combustão espontânea, dispensando a presença da vela de ignição, forçando o movimento do pistão para baixo até que atinja o volume máximo do cilindro. Durante esta expansão ou força do golpe, a temperatura de combustão do gás e a pressão caem.

No último estágio (D), denominado exaustão, os gases que se formaram na fase anterior são expelidos do interior do cilindro pelo movimento ascendente do pistão, saindo pela abertura da válvula de escape.



Ciclos do motor a diesel (site: Geocities - <http://geocities.yahoo.com.br/saladefisica7/funciona/diesel.htm>).

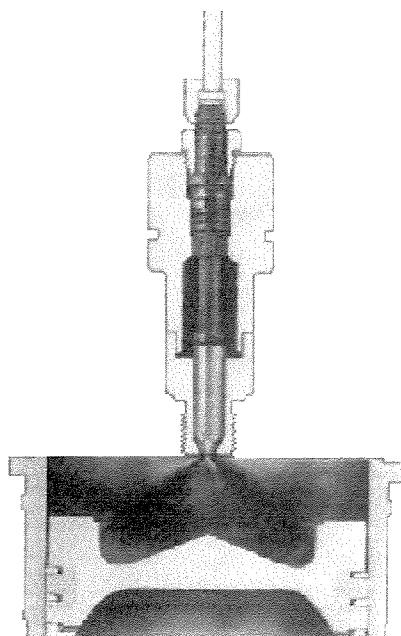
O ciclo de 4 golpes é realizado por uma em cada duas revoluções (rotações) do eixo da manivela do motor.

Como no motor diesel o volume de ar aspirado para o interior do cilindro é sempre o mesmo, a velocidade da máquina é controlada apenas pela quantidade de combustível fornecida pelo injetor.

O motor diesel permite adaptações para funcionar com praticamente qualquer tipo de combustível, desde os óleos vegetais, até o gás natural e a gasolina de alta octanagem.

As câmaras de combustão dos motores a diesel podem ser divididas em 2 tipos (Haddad e Watson, 1984):

1. Câmara aberta ou motores de injeção direta (D.I.) : É a forma mais simples, sendo uma prolongação do próprio cilindro. A mistura de combustível e ar depende inteiramente das características do borrifo (spray) e da movimentação do ar, não sendo afetada pelos processos de combustão, por isso é projetada de modo a aumentar a utilização do oxigênio, criando um movimento de ar que auxilia a combustão, compensando qualquer incapacidade dos equipamentos de injeção do combustível;

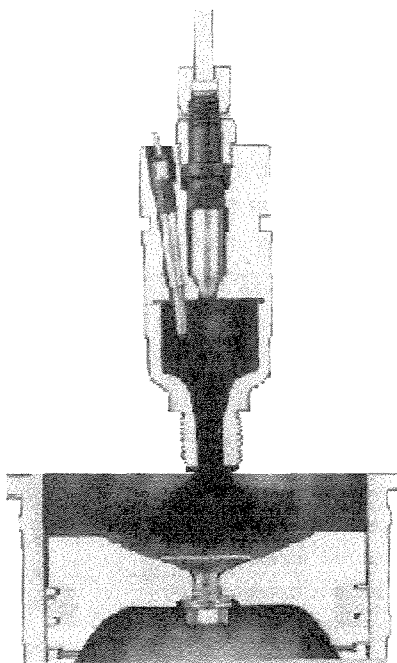


Injeção direta (DI).



2. Câmara dividida ou pré-câmara ou motores de injeção indireta (I.D.I.) :

A câmara é dividida em dois ou mais compartimentos entre os quais há restrições ou "gargantas" pequenas. Primeiramente, todo o combustível é injetado na pré-câmara onde ocorre parte da combustão do combustível. A pressão criada lá dentro durante a combustão inicial direciona a porção não queimada do combustível, misturada com os produtos de combustão, para dentro da câmara principal onde há a vantagem de adição de oxigênio, continuando desta forma a combustão. O orifício entre as câmaras é projetado para distribuir o combustível não queimado e parcialmente queimado para a câmara principal de maneira que a máxima eficiência de utilização de oxigênio possa ser feita.



Injeção indireta (IDI).

